VERTEILUNG VON ZINK UND KUPFER IN NONTRONITREICHEN LAGEN DER LAUGENSEDIMENTE DES ROTEN MEERES

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades in Mineralogie
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Evaristo Pereira Goulart

Göttingen 1976

VERTEILUNG VON ZINK UND KUPFER IN NONTRONITREICHEN LAGEN DER LAUGENSEDIMENTE DES ROTEN MEERES

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades in Mineralogie
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Evaristo Pereira Goulart
aus
Presidente Prudente
Brasilien

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. H. Harder
Korreferent: Prof. Dr. H. G. F. Winkler
Tag der mündlichen Prüfung: 1. 7. 1976

Gedruckt mit Unterstützung des
Deutschen Akademischen Austauschdienstes

Inhaltverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Zur Geologie und Hydrographie des Roten Meeres und der Laugenbecken	3
	2.1. Geologie des Roten Meeres	3
	2.2. Hydrologie des Roten Meeres	3
	2.3. Hydrologie und Stratigraphie der Laugenbecken (hot brines)	4
3.	Probenbeschreibung	8
	3.1. Probenherkunft	8
	3.2. Mineralbestand der Proben aus den hot brines	12
4.	Abtrennung von Mineralphasen durch fraktioniertes Auflösen bzw. Schweretrennung	13
	4.1. Trennschema der Proben aus den Laugenbecken-sedimenten	13
	4.2. Bestimmung von Al, Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den Filtraten bzw. Aufschlusslösungen	16
	4.3. Bestimmung vom Schwefel	16
5.	Ergebnisse der Trennung der Laugenbeckensedimente	17
	5.1. Anfangsmaterial	17
	5.2. Filtrat A: Natriumacetat-Behandlung	18
	5.3. Filtrat B: Natriumdithionit-Behandlung	21

Seite

5.4. Filtrat C: Kalium-Cyanid Behandlung 22
5.5. Filtrat D: Smektitfraktion 25
5.6. Restmaterial 30

6. Zur Mineralogie der Smektite 47
6.1. Untersuchungsmethoden 47
6.1.1. Röntgenographie 47
6.1.2. Infrarotspektroskopische Untersuchung 48
6.2. Ergebnisse der Smektituntersuchung 49
6.2.1. Eisenreiche Smektite 49
6.2.2. Fe-Mg-reicher Smektit 51

7. Diskussion 57
7.1. Entstehung der Tonminerale im Bereich der Laugenbecken 57
7.1.1. Nontronit und Hisingerit 57
7.1.2. Entstehung des Lembergits 61
7.2. Chemismus der Sedimente aus den Laugenbecken 63

8. Überlegungen zur wirtschaftlichen Nützung der Erzschlämme 71

9. Zusammenfassung 73

10. Anhang: Elementverteilung und Änderung der Mineralvergesellschaftungen in den Proben während der Auflösung 77

11. Literaturverzeichnis 89

1. Einleitung

MILLER berichtet erstmals 1965 von rezenten Zn- und Cu-haltigen Erzschlämmen aus den Laugenbecken des Roten Meeres. Diese Ablagerungen bestehen vor allem aus Fe-Hydroxiden, Sulfiden, Karbonaten und Fe-reichen Smektiten.

In sulfidreichen Lagen treten Zn und Cu meistens als Zinkblende bzw. Kupferkies auf. Hohe Zn- und Cu-Gehalte kommen auch in smektitreichen Schichten vor. Nach BISCHOFF (1972) sollen erhebliche Anteile dieses Zn und Cu in das Smektitgitter eingebaut sein (bis 4.8 Gew% ZnO, bis 1 Gew% CuO). Diese Vorstellung ist insofern plausibel, da diese Ionen z.T. eigene Smektitminerale (Zn:Saukonit, Cu:Medmontit) bilden oder aber zumindest einen Teil der Oktaederpositionen in Smektiten besetzen können.

Bei eigenen Voruntersuchungen (GOULART 1975) an Smektiten aus den Laugenbecken zeigte sich aber, dass ihre Zn- und Cu-Gehalte im allgemeinen niedriger liegen als die von BISCHOFF angegebenen Werte trotz vergleichbaren Zn- und Cu-Gehalte der Gesamtproben. Diese unterschiedlichen Analysenwerte lassen sich nur schwer erklären, denn in beiden Fällen stammten die Proben aus dem gleichen Laugenbecken, nämlich dem Atlantis II Tief, und ähnlichen Faziesbereichen.

Zur Klärung dieser Unterschiede sollte daher in einer detaillierten Untersuchung an nontronitreichen Proben überprüft werden, ob Zn und Cu tatsächlich - wie BISCHOFF annimmt - überwiegend an die Smektite oder an andere Phasen gebunden ist. Zu diesem Zweck sollte:

a. die Verteilung der Elemente Fe, Si, Mg, Al, Ti, Mn, Cu und Zn in den verschiedenen Mineralen der Laugensedimente ermittelt werden;
b. die chemische Zusammensetzung der smektitischen Phasen in den verschiedenen Faziesbereichen untersucht werden;
c. aus der Zusammensetzung der Smektite Rückschlüsse auf ihre Bildungsbedingungen in den heissen Laugen gezogen werden.

2. Zur Geologie und Hydrographie des Roten Meeres und der Laugenbecken

2.1. Geologie des Roten Meeres

Das Rote Meer wurde erst an der Wende Kreide-Tertiär durch die Abspaltung der arabischen von der afrikanischen Masse gebildet. Der Form nach wird das Rote Meer als Grabenstruktur angesprochen, mit einem steilen Schelf und einem Zentralgraben, der bis zu 2000 m tief wird.

Die Sedimentation beginnt mit konglomeratischen Sanden. Darüber folgen erstmals dünne Lagen mit hohen Schwermetallgehalten. Überdeckt wird diese Abfolge von etwa 2000 m mächtigen Evaporiten des Mittelmiozän. Diese salinären Sedimente stellten rund die Hälfte aller bisher sedimentierten Schichten dar. Sande und siltige Mergel mit hohem organischen Kalkanteil bilden das Hangende.

Seit der Bildung des Grabens wird auf dem Festland und im submarinen Bereich eine rege vulkanische Tätigkeit beobachtet.

2.2. Hydrologie des Roten Meeres

Da Frischwasserzufluss in Form von Niederschlag und Sturzbächen nur untergeordnet während der Regenzeit stattfindet, wird die

Wasserbilanz des Roten Meeres hauptsächlich durch den Austausch mit dem Wasser des Golf von Aden geregelt. Dabei erfolgt der Wasserzufluss über die enge und nur knapp 100 m tiefe Strasse von Bab-el-Mandeb.

Das oberflächlich zufliessende Wasser driftet nach Norden und verdunstet dabei stark. Es kommt zur Erhöhung der Salinität und Dichte (z.B. ist die Salinität an der Oberfläche 38‰ , am Boden bis zu 40.6‰ - siehe auch Tabelle 1). Das Wasser sinkt ab und fliesst als stark salinäres Bodenwasser über die Schwelle von Bab-el-Mandeb zurück in den Golf von Aden.

Die Wassertemperatur schwankt an der Oberfläche zwischen 28°C bis 30°C, in der Tiefe werden bis zu 21.8°C erreicht.

2.3. Hydrologie und Stratigraphie der Laugenbecken (hot brines)

In der Mitte der 60er Jahre und in der darauffolgenden Zeit wurden mehrere Becken mit Wasser abnorm hoher Salinität im Roten Meer gefunden. Die zuerst entdeckten Laugenbecken, Atlantis II, Discovery und Chain Tief, liegen im mittleren Teil des Roten Meeres in der Höhe der Stadt Djidda. Diese Vorkommen sind fast gesättigt an NaCl und sehr reich an Schwermetallen (Tabelle 1). Atlantis II und Discovery Tief haben Schichten verschiedener Salinität und Temperatur. Die Schichtung selber wird auf Mischung der untermeerisch ausfliessenden Laugenwässer mit dem normalen Wasser des Roten Meeres zurückgeführt. Das Chain Tief zeigt keine Schichtung. Sein erhöhter Salzgehalt soll aus überlaufenden Lösungen des Atlantis II stammen.

Die Herkunft der Laugen mit ihren relativ hohen Schwermetallgehalt ist noch nicht völlig geklärt. Nach CRAIG (1969) entstehen die Laugen, indem normales Meerwasser im Küstenbereich in die Sedimente eindringt und in Kontakt mit Miozänen Evaporiten grossen Mengen Salz löst. Die Temperaturerhöhung soll auf Basaltintrusionen zurückzuführen sein,der hohe Schwermetallgehalt möglicherweise auf Auslaugung von Schiefertonen (ROSS et al. 1973).

	A	B			C [5]
		B_1	B_2	B_3	
S ‰	40.6 [3]	41.7-150	151	320	-
T °C	21.8 [3]	23 - 44	44.2	56.5	-
pH [2]	8.17	6.5- 8	6.5	5.6	-
O [1] ml/l	4	0.05- 1.8	0.05	0.00	-
Si	3 [4]	n.b.	n.b.	27.6	9.2
Fe	0.007 [4]	0.01- 0.02	1.18	90	12860
Al	0.001 [4]	n.b.	n.b.	2	2000
Mg	1550 [4]	1450	1150	800	0.52
Ti	0.001 [4]	n.b.	n.b.	3	3000
Mn	0.004 [4]	1 - 18	80	86	21500
Cu	0.002 [4]	0.02- 0.06	0.23	0.26	130
Zn	0.01 [4]	0.4- 2	2.8	5.5	550

n.b.=nicht bestimmt

Angaben aus:

BROOKS et al. (1969)

[1] BREWER (1969) Seite 146

[2] M. HARTMANN (1969) Seite 205

[3] SIEDLER (1969) Seite 133

[4] CRAIG (1969)

[5] Faktoren berechnet in Bezug auf Tiefenwasser des Roten Meeres

A Tiefenwasser vom Roten Meer

B Laugenbecken

B_1 Übergangszone zu dem Tiefenwasser vom Roten Meer

B_2 Mittlere Lauge

B_3 Tiefste Lauge

C Anreicherungsfaktor der Elemente in der tiefsten Lauge gegenüber dem Tiefenwasser vom Roten Meer

Tabelle 1: Zusammensetzung vom Wasser des Roten Meeres und der Laugen des Atlantis II Tiefs (Konzentrationsangaben in ppm)

Aufgrund von Untersuchungen herrschen in den heissen Laugen reduzierende Bedingungen und die Schwermetalle müssen als Chloridkomplexe (BISCHOFF 1969) tranportiert werden. Sobald die Laugen am Boden des Roten Meeres austreten, muss es zu Abkühlung, Verdünnung und Änderung des Redoxpotentials kommen und ein Teil der Ionen wird nicht mehr in gelöster Form stabil sein, es kommt zu Ausfällung von Mineralen. Welche Minerale sich bilden hängt stark vom Eh-Wert im Wasser ab (aber auch von der Temperatur und pH-Wert dieses Wassers). Aus der Fazies bestimmter Sedimentschichten lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die Redoxverhältnisse im Wasser zur Zeit der Ablagerung ziehen. Anhand von Daten (BÄCKER 1973) aus dem Atlantis II Tief sei dies kurz erläutert (Tabelle 2).

Fazies	Detritus	Sulfid	Karbonat	$Fe(OH)_3$	Nontronit	Manganit
AM	sp	sp	sp	***	*	-
SU_2	sp	**	sp	sp	***	-
CO	sp	-	sp	***	*	*
SU_1	sp	***	*	sp	**	-
DOP	***	*	-	*	-	sp

*** sehr viel ** viel * mittel

sp Spur - röntgenographisch nicht nachweisbar

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung der Sedimentfazies im Atlantis II Tief

zu DOP (detritisch oxidisch Pyrit-führend): sie ist die älteste Fazies im Atlantis II Tief und ähnelt den heutigen Sedimenten aus dem Roten Meer, mit Quarz, Feldspat und Tonmineralen (Montmorillonit, Illit, Chlorit und Kaolinit). Schwacher Laugeneinfluss ist am Auftreten von Sulfiden, Limonit und Manganit zu erkennen (Alter - ca. 25000 Jahre).

zu SU_1 (sulfidisch): während der Ablagerung dieser Sedimente muss es zur Ausbildung einer breiteren Reduktionszone im Wasser gekommen sein.

zu COS (karbonatisch oxidisch sulfidisch) : sie spiegelt den Übergang von SU_1 zu CO wider.

zu CO (karbonatisch oxidisch): es treten keine sulfidischen Minerale auf. Eisen und Mangan treten vor allem in oxidierter Form auf (Fe^{3+} und Mn^{4+}). Das Millieu muss überwiegend oxidierend gewesen sein.

zu SU_2 (sulfidisch): danach kam es erneut zur Ausbildung einer breiteren Reduktionszone. In dieser Fazies sind die Schwermetallgehalte sehr hoch.

zu AM (amorph): diese sind die Sedimente, die jetzt abgelagert werden. Im oberen Teil des Wasserkorpers herrschen oxidierende Bedingungen, in der Laugenschicht 55°C aber reduzierende.

Im SW Teil des Atlantis II Tiefs erfolgte die Entwicklung etwas unterschiedlich, vor allem verursacht durch vulkanische Einflüsse. Nach der CO-Fazies folgt die Bildung einer sulfidisch-oxidisch-Anhydrit-führenden Zone (SOAN), anstelle der SU_2-Zone, mit Sulfiden, Anhydrit, Hämatit und Silikaten. Die darauffolgende Zone besteht aus Brezzien und Turbiditen in einer Matrix aus Hämatit, Anhydrit und Silikat (Zone OAN). Die rezenten Sedimente der SAM-Zone unterscheiden sich von denen der AM-Zone durch einen grösseren Anteil an Sulfiden.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, tritt Nontronit in allen Faziesbereichen auf, die von den heissen Laugen stark beeinflüsst sind, und zwar sowohl in den sulfidhaltigen (SU_1 und SU_2) als auch in den überwiegend unter oxidierenden Bedingungen entstandenen Faziesbereichen (COS und CO). Demnach kann sich Nontronit unter unterschiedlichen Bedingungen bilden, allerdings nicht unter Bedingungen wie sie im normalen Meerwasser herrschen, den in dem Faziesbereich DOP und in Sedimenten ausserhalb der hot brines wurde bisher kein Nontronit nachgewiesen. Ob sich die Faziesunterschiede im Chemismus der Nontronite widerspiegeln, können nur eingehende Untersuchungen ergeben, denen Probenmaterial aus unterschiedlichen Faziesbereichen vorliegt.

3. Probenbeschreibung

3.1. Probenherkunft

Die Sedimentproben stammen aus Bohrkernen, die freundlicherweise von der Preussag AG zur Verfügung gestellt worden sind. 19 Proben kommen aus dem Atlantis II Tief, eine aus dem Chain Tief A. Die Proben wurden aus verschiedenen Sedimentfazies entnommen. Die Faziesbennenung und -bestimmung folgt der Definition von BÄCKER und SCHOELL (1973). Die Koordinaten der Profile können aus derselben Arbeit entnommen werden.

Atlantis II Tief

Subbecken	Profil	Probennummer	Tiefe im Profil	Fazies
Nord-	VA3-568 KH	SP 3315	214-224 cm	SU_2
		SP 3316	291-300 cm	SU_2
Ost-	VA1- 95 K	SP 271	300-308 cm	SU_2
		SP 273	438-452 cm	COS
		SP 274	486-496 cm	COS
West-	VA3-436 KH	SP 3323	203-209 cm	AM
	VA3-464 KH	SP 3328	480-487 cm	SU_2
		SP 3331	617-633 cm	CO
		SP 3332	762-770 cm	CO

Subbecken	Profil	Proben-nummer	Tiefe im Profil	Fazies
Südwest-	VA1- 40 KH	SP 183	615-700 cm	SOAN(?)
	VA1- 52 KH	SP 291	etwa 610cm	SOAN
	VA1- 59 KH	SP 287	100-127 cm	SAM
		SP 288	220-240 cm	OAN
	VA1- 98 KH	SP 170	121-154 cm	SAM
Zentral-schwelle	VA1- 20 KH	SP 275	0- 80 cm	AM
		SP 278	129-139 cm	AM
		SP 279	221-276 cm	AM
		SP 280	382-389 cm	CO
Südost-kanal	VA3-397 KH	SP 3337	500-506 cm	SU_2

Chain Tief

Subbecken	Profil	Proben-nummer	Tiefe im Profil	Fazies
Chain A	VA1- 79 KH	SP 292	930-960 cm	CO(?)

Siehe auch die Karten mit der Lage der Tiefe (Karte 1) und der Stationen (Karte 2).

Karte 2(rechts): Lage der Stationen im Atlantis II Tief

Tiefenangaben

..... Obere Grenze der Salinitätsanomalie

——— 2000 m

– – – – – 2040 m

——— 2100 m

O Laugenaustritt

Karte 1(links): Lage des Atlantis II, Discovery und Chain Tiefs im Roten Meer

38°02'
38°04'
38°06'
E
N
21°26'
21°24'
21°22'
21°20'
21°18'
21°16'
568
N-Becken
N Schwelle
N-Kanal
436
95
Zentralschwelle
E-Becken
464
W-Becken
20
SE Kanal
397
52
59
40
SW-Becken
0 1 2 km
98
Chain Tief A
79
Chain Tief B
Discovery Tief
Chain Tief C
nach Mohr u. Richter 1973

3.2. Mineralbestand der Proben aus den hot brines

Die Bestimmung des Mineralbestandes erfolgt im allgemeinen röntgenographisch (Debye-Scherrer Aufnahmen bei schlecht kristallinem Material, sonst Diffraktometeraufnahme), infrarotspektroskopisch (vor allem zur Identifizierung der Nontronite).

In den untersuchten Sedimentproben aus dem Atlantis II und Chain A Tief treten folgende Minerale in wechselnden Mengen nebeneinander auf (siehe auch Tabelle 2).

- Smektit: im allgemeinen Nontronit.
- Karbonate: Calcit und Manganosiderit.
- Eisenoxide und Hydroxide: vor allem Goethit und amorphe Eisenhydroxide. Hämatit ist selten und tritt nur in einer der untersuchten Proben auf.
- Sulfide: vor allem Sphalerit, Chalcopyrit, Pyrit und amorphe Phasen.
- Sulfat: kommt in zwei der Proben als Anhydrit vor.
- Detritische Minerale: Quarz, Feldspat, Kaolinit und Amphibol sind die häufigsten detritischen Minerale. Der obergenannte Calcit ist detritischer Herkunft und liegt meistens als Bruchstücke von Tierschalen vor.

Die Sedimente sind durchweg sehr feinkörnig. Wichtig ist, dass sich die mineralogische und chemische Zusammensetzung dieser Sedimente grundsätzlich von der der sie umgebenden Sedimente unterscheidet.

4. Abtrennung von Mineralphasen durch fraktioniertes Auflösen beziehungsweise Schweretrennung

Für eine detaillierte chemische und mineralogische Untersuchung der verschiedenen Mineralphasen war eine Abtrennung der einzelnen Komponente wünschenswert.

Bei den Proben aus den Laugenbeckensedimenten war wegen der extremen Feinkörnigkeit des Materials und der teilweise vorhandenen Verwachsungen zunächst eine Abtrennung auf mechanischen Wege nicht möglich, aber eine Fraktionierte Auflösung einzelner Mineralphase nacheinander kombiniert mit Schweretrennung bot die Möglichkeit:

- a - die Smektitphase rein zu gewinnen, und
- b - Aussagen über die Verteilung verschiedener Ionen in dem primär in der Probe vorhandenen Mineralen zu machen.

4.1. Trennschema der Proben aus den Laugenbeckensedimenten

Im folgenden wird das Trennschema kurz erläutert.

Arbeitsgang	Reagentien
A - Auflösung der Karbonate	Na-Acetat
B - Auflösung der Eisenhydroxide	Na-Dithionit
C - Auflösung von Kupfersulfiden	KCN
D - Auflösung leichtlöslicher Sulfide	HCl

Arbeitsgang	Reagentien
E - Abtrennung der Smektite vom Quarz, Feldspat und Sulfiden und deren anschliessender Aufschluss	Bromoform + Hexanol Na-Karbonat + Na-Tetraborat Schmelze
F - Restmaterial	

Durchführung: Es wurden salzfreie, bei 110°C getrocknete Proben benutzt. Nach der jeweiligen Behandlung wurde die Probe filtriert, das Filtrat für die chemische Analyse aufbewahrt. Der Rückstand wurde getrocknet, gewogen und röntgenographisch (Debye-Scherrer Aufnahmen) untersucht.

A - Auflösung der Karbonate: eine 1N Natriumacetat-Lösung (mit Essigsäure auf pH 4.5 gepuffert) ist für diesen Zweck benutzt worden. Um den Vorgang zu beschleunigen, wurden die Suspensionen auf 60°C erhitzt und gelegentlich umgerührt. Diese Behandlung ist zwar langwieriger als die Behandlung mit stärkeren Säuren,aber sehr schonend. Selbst schlecht kristalline Tonminerale werden durch diese Lösung kaum angegriffen.

B - Auflösung der Eisenhydroxide: erfolgte nach der Beschreibung von MEHRA und JACKSON (1958). Die Proben werden mit 40 ml einer 0.3M Natriumcitrat-Lösung und 5 ml einer 1M Natriumbikarbonat-Lösung auf 80°C erwärmt. Ein Gramm Natriumdithionit wird zugegeben und die Probe 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Behandlung mit Natriumdithionit hat aber dann einen grossen Nachteil, wenn beim Auflösungsvorgang z.B. an Eisenhydroxid gebundenes Cu mit in Lösung geht. Natriumdithionit kann dieses Cu^{2+}-Ion zu Cu^{1+} oder sogar zu Cu^{0} reduzieren. Aus Cu-haltigen Lösungen fällt im allgemeinen in Gegenwart von Natriumdithionit Cu_2S aus (Gmelin, Band Cu), aus den gut gepufferten Citrat-Lösungen aber Cu^{0} aus, wie eigens in Parallelversuchen nachgewiesen werden konnte. Dieses zunächst bei Arbeitsgang B in Lösung gegangene aber dann wieder ausgefallene Cu wird im nächsten Arbeitsgang erneut in Lösung gebracht.

C - Auflösung von Kupfersulfid und Kupfer: gediegenes Cu und Cu_2S (aber ev. auch etwas ZnS) werden schnell durch eine 0.2M KCN-Lösung gelöst. Die Lösung hat allerdings einen pH-Wert von 10. Im vorliegenden Fall war die Behandlung der Proben mit einer

so alkalischen Lösung nicht erwünscht, da Silikate im alkalischen Bereich erhöhte Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit zeigen. Deshalb wurde durch Zugabe von 10% NH_4Cl der pH-Wert der KCN-Lösung auf 8.7 erniedrigt.

D - Auflösung leichtlöslicher Sulfide: die Proben wurden 30 Minuten lang mit einer 0.2N HCl-Lösung behandelt.

E - Abtrennung der Smektite: im Rückstand vom Arbeitsgang D sind neben den Smektiten noch Quarz, etwas Kaolinit und Amphibol, sowie schwerlösliche Sulfide. Unter bestimmten Versuchsbedingungen ist es nun möglich die Dichte eines Smektites selbst in einer Schwereflüssigkeit, die Bromoform enthält, so niedrig zu halten ($\rho<2.4$), dass eine Abtrennung aufgrund von Dichteunterschieden von solchen Mineralen wie Quarz, Feldspat ($\rho=2.6$) und erst recht von Sulfiden durchgeführt werden kann. Wegen der extremen Feinkörnigkeit des Materials erfolgte die Trennung im Zentrifugalfeld (Heraeus-Christ Zentrifuge OMIKRON). Die Methode wurde von HEYDEMANN entwickelt (pers. Mitt.) und ist folgendermassen durchzuführen:"die trockene Probe wird mit N-Cetyl-N,N,N Trimethylammoniumbromid (= CTAB) haltigen Hexanol eingeweicht, so dass die Probe nach der Behandlung hexanolgesättigt ist. Das CTAB wird zugegeben um Agglutination bei der anschliessenden Trennung weitgehend zu unterbinden. Die Trennflüssigkeiten unterschiedlicher Dichte ($\rho=2.4$-2.5) werden durch Mischen von Bromoform und Hexanol hergestellt und die Dichte über den jeweiligen Brechungsindex kontrolliert. Die hexanolgesättigte Probe wird in die Trennflüssigkeit gegeben und mittels Ultraschall suspendiert. Anschliessend wird die Suspension mindestens 1 Stunde bei 20°C und 15000 U/min zentrifugiert".
Nach dieser Behandlung hatte sich der Smektit oben angesammelt, während die anderen Minerale auf dem Boden des Zentrifugenbechers lagen. Die Proben wurden dann mehrmals mit Methanol gewaschen und anschliessend getrocknet.
Die Smektitfraktion war ziemlich rein, nur Spuren von Quarz, Feldspat und in einem Fall etwas Sulfid konnten anhand von Debye-Scherrer Aufnahmen festgestellt werden. In einer Probe waren grosse Mengen von Cristobalit vorhanden, doch wurde auf eine weitere Abtrennung verzichtet, da der Dichteunterschied

zwischen Smektit und Cristobalit zu klein ist und bei der feinen Korngrösse eine Trennung kaum möglich sein würde.
Nach der Trennung wurden die Smektite mit einer Mischung von Natriumkarbonat und Natriumtetraborat (5:1) aufgeschlossen. Das Tetraborat verhindert beim Lösen des Schmelzkuchens und Ansäuern der Lösung das Ausflocken von SiO_2 (HERRMANN 1975).

F - Rückstand: eine chemische Behandlung der Minerale mit Dichte grösser als 2.6 für die Elementbestimmung wurde nicht unternommen.

4.2. Bestimmung von Al, Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Cu und Zn in den Filtraten bzw. Aufschlusslösungen

Die Bestimmungen erfolgte spektralphotometrisch (Si, Al, Ti) und mit der Atomabsorption (Fe, Mg, Mn, Zn und Cu) (Spektralphotometer und AAS-Geräte der Firma Zeiss). Al wurde auch in einigen Proben mit flammenloser AAS bestimmt (Perkin Elmer Gerät).

Si-Bestimmung: als Silicomolybdänblau-Komplex nach der Methode von ALEXANDER (1953).

Al-Bestimmung: mit Eryochromcyanin-R bei pH 6 nach der Reduktion vom Fe^{3+} mit Natriumthioglykolat (HILL 1956). Diese Bestimmung gelangt nicht in den Filtraten der Dithionit- und KCN-Behandlung. Deswegen wurde da Al in einigen Stichproben mit flammenloser AAS bestimmt.

Ti-Bestimmung: als gelber Komplex der Brenzkathechindisulfonsäure (=Tiron) bei pH 5. Die auftretende Violettfärbung vom Fe^{3+}-Komplex wird durch Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} mit Natriumdithionit zerstört (HERRMANN 1975).

4.3. Bestimmung vom Schwefel

Schwefel wurde röntgenfluoreszenzanalytisch mit Cl als innerer Standard bestimmt.

5. Ergebnisse der Trennung der Laugenbeckensedimente

Die Untersuchungsergebnisse sind in graphischen Darstellungen (Figuren auf Seite 31 bis 45) und in Tabellen im Anhang zusammengefasst worden. In den graphischen Darstellungen und Tabellen ist in der ersten Zeile neben der Probennummer die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials aufgeführt, in den Zeilen A bis E die jeweils bei der Behandlung in Lösung gegangene Ionen (in Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtprobe). Die in Zeile F aufgeführten Werte wurden aus der Differenz [Ausgangsmaterial - (A+B+C+D+E)] berechnet. Ausserdem sind auch in der ersten Spalte (% Lsg) die Prozente des Ausgangsmaterials angegeben, die durch die entsprechende Behandlung, in Lösung gegangen sind.

5.1. Ausgangsmaterial

Die chemische Zusammensetzung des salzfreien Ausgangsmaterials zeigt eine grosse Variationsbreite (siehe graphische Darstellungen auf Seite 31 bis 45 und Tabellen im Anhang); sie spiegelt die sehr unterschiedliche Mineralvergesellschaftungen in den Proben wider.

Die Probe SP 3331 mit dem höchsten Fe-Gehalt (52%) stammt aus der oxidischen Fazies (CO); sie enthält wenig Si, Al, Mg, auch

Kation	Minimum	im Durchschnitt	Maximum
Fe		25 - 35 %	52 %(3331)
Si	von 5 %(3331)	breit gestreut	bis 18 %(3328)
Mg	0.36 %(3331)	0.5- 1.5%	4 %(291)
Al	0.42 %(3331)	0.5- 1.0%	1.74%(3332)
Mn	von 0.15 %(271)	breit gestreut	bis 2.3 %(3332)
Zn	von 0.26 %(3328)	breit gestreut	bis 7.4 %(291)
Cu	0.13 %(273)	0.2- 1.0%	1.09%(170)
Ti	0.06 %(292)	0.1- 0.5%	0.55%(3332)
Fe/Mn	11 (3332)	30 -130	240 (271)

Tabelle 3: Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung der Proben der Laugenbeckensedimente (in Klammern Probennummer; Angaben in Gewichtsprozent)

die Cu- und Zn-Werte liegen sehr niedrig. Als Minerale konnten in dieser Probe neben grossen Mengen von Goethit nur noch kleine Menge von Smektit und detritischem Material nachgewiesen werden. In dieser Probe muss das Mn hauptsächlich als amorpher Hydroxid vorliegen, da kein Manganhaltiges Karbonat nachgewiesen werden konnte.

Auch Probe SP 3332 stammt aus der oxidischen Fazies CO, ihr Fe-Gehalt liegt bei 26%, also halb so hoch wie bei Probe SP 3331. Es wurden aber wesentlich höhere Si-, Mg-, und Al-Werte gefunden, auch die Mn-, Zn-, und Cu-Gehalte liegen etwa doppelt so hoch. In der Probe neben Goethit wurde röntgenographisch grosse Mengen Smektit und Manganosiderit nachgewiesen.

Auffällig ist noch, dass hohe Si-Gehalte (SP 3328: 18.4%; SP 274: 17.8%; SP 3337: 15.8%) vor allem in Proben aus den sulfidreichen Fazies gefunden wurden. Dementsprechend wurden auch in diesen Proben grösseren Anteil an Smektit nachgewiesen.

5.2. Filtrat A: Natriumacetat-Behandlung

Von den Proben sind in Lösung gegangen:
Minimum 3% (SP 278); meistens 5-15% ; Maximum 27% (SP 288)

	mg gelöst pro 100 mg Probe			Prozent des Gehaltes im Ausgangsmaterial		
	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum
Fe	0 (291)	5 -18	28 (288)	0 (291)	1- 6	9(288)
Si	0.8(3328)	1.5- 3.5	4.5(3331)	0.1(3328)	2- 3	9(3331)
Mg	0.6(292)	1 - 2	3.9(170)	5 (291)	10-20	44(170)
Mn	0.3(278)	1 - 8.2	9.7(3331)	18 (3328)	50-80	86(291)
Zn	0.5(291)	1 - 8	37 (170)	1 (291)	35-60	78(274)
Cu	0 (291)	0.5- 3	3.3(3328)	0 (291)	gestr.	68(278)

Tabelle 4: Verhalten der Proben bei der Auflösungsstufe A

Durch die Behandlung mit Natriumacetat gehen vor allem Karbonate in Lösung. Röntgenographisch nachgewiesen waren Calcit und Mischkristalle aus der Reihe Siderit-Rhodochrosit. In zwei Proben aus dem Südwestbecken wurde auch Anhydrit aufgelöst.

Bei diesem Schritt sind von den hier untersuchten Elemente, vor allem Fe, Mn und Zn in Lösung gegangen. Während es sich beim Fe aber nur um 1 bis 6% des in der Probe ursprünglich vorhandenen Eisens (maximal 9%) handelt, kann es beim Mn 86% und beim Zn fast 80% ausmachen.

Nimmt man nun für die karbonathaltigen Proben an, dass der grösste Teil des Fe und alles Mn aus einem Mn-Fe-Karbonat stammt, so muss dieses Fe-reich sein, denn das Fe/Mn-Verhältnis im Filtrat ist meistens grösser als eins (im Durchschnitt >1-10). Der Mischkristall hat eine Zusammensetzung, die zwischen $Mn._3Fe._7CO_3$ und $Mn._1Fe._9CO_3$ liegt; er befindet sich somit im Feld des Manganosiderit. Der Mischkristall der Probe SP 273 zeigt ein Fe/Mn-Verhältnis von 1, also mit einer Zusammensetzung von $Mn._5Fe._5CO_3$ (Manganospherit). In zwei Proben, SP 3331 und SP 292, ist der Fe/Mn-Verhältnis in Lösung wesentlich kleiner als 1. In der Probe SP 3331 (sehr reich an Fe-Hydroxid, aus der CO-Fazies), hat das Karbonat die Zusammensetzung $Mn._{75}Fe._{25}CO_3$ -ist somit ein Ponit; in der Probe SP 292 (aus dem Chain Tief A) sogar $Mn._{98}Fe._{02}CO_3$, also fast reiner Rhodochrosit. Diese Proben stammen aus sehr oxidischen Fazies und während ihrer Entstehung stand wahrscheinlich sehr wenig Fe^{2+} zur Karbonatbildung zur Verfügung.

Die röntgenographischen Daten erlauben keine Kontrolle der wahren Zusammensetzung der Karbonate, da die Lage der Reflexe eher einem Mn-reichen Karbonat entsprächen (Siderit hat seinen Hauptpeak d_{104} bei 2.79 Å und Rhodochrosit bei 2.84 Å). Diese Karbonate müssen also eine andere Komponente enthalten, die eine Gitteraufweitung verursacht. Dieses ist wahrscheinlich der Calcit, sodass die als Manganosiderit bezeichneten Karbonate eher eine Dolomitstruktur besitzen. Eine reine Karbonatprobe aus dem Profil VA1-20 KH wurde geröntgt. Sie zeigte verschiedene Karbonate aus der Reihe $CaCO_3$-$(Fe,Mn)CO_3$ beziehungsweise $Ca(Fe,Mn)(CO_3)_2$. Diese Beobachtungen unterstützen die Vermutung von BISCHOFF (1969), dass die Manganosiderite, wie sie jetzt in den Proben angetroffen werden, nicht direkt aus der Lösung ausgefallen sind, was eine einheitliche Karbonatzusammensetzung erwarten liesse, sondern erst durch Reaktion von Manganit mit detritischem Calcit gebildet wurde.

Da bei Proben mit hohem Zinkgehalt weder röntgenographisch noch infrarotspektroskopisch Smithsonit ($ZnCO_3$) oder ein Fe-Zn-Mischkarbonat beobachtet werden konnte, muss angenommen werden, dass ein grosser Teil des in Lösung gegangenen Zn aus anderen leichtlöslichen Verbindungen stammt, z.B. aus der Auflösung von Fe-reichen Sphaleriten oder von anderen schlechtkristallinen sulfidischen Phasen. Bei der Probe SP 271 konnte eindeutig an der Veränderung des Sphaleritpeaks nachgewiesen werden, dass das Zn aus aufgelösten Zinksulfid stammt. In anderen Proben, in denen keine Röntgenreflexe von Zn-Sulfiden beobachtet werden konnten, muss mit röntgenamorphen Sulfiden gerechnet werden.

Auch die Cu-Gehalte in den Filtraten müssen wohl weitgehend auf die Auflösung solcher sulfidischen Phasen zurückgeführt werden.

Die Schwefelgehalte der Proben sind hoch genug, dass zumindest ein grosser Teil des in den Proben vorhandenen Zn und Cu in sulfidischer Form vorliegen kann. In der Tabelle 5 sind für einige Proben die Gesamtgehalte an Schwefel, Zink und Kupfer angegeben. Ausserdem werden in der fünften bis siebten Spalte die Schwefelmengen aufgeführt, die notwendig wären, um

das gesammte in der Probe vorhandene Zn und Cu in Form von ZnS und Cu_2S zu binden.

Probe	% S gem.	% Zn gem.	% Cu gem.	% S für die Sulfidbildung (berechnet)			röntgenogr. bestimmte Sulfide
				ZnS	Cu_2S	Σ	
SP 3328	3.00	0.26	0.50	0.13	0.13	0.26	kein ZnS kein Cu_2S
SP 3332	0.45	0.50	0.62	0.25	0.16	0.41	kein ZnS kein Cu_2S
SP 292	0.50	1.08	0.30	0.54	0.08	0.62	kein ZnS kein Cu_2S
SP 170	3.40	6.20	1.09	3.00	0.28	3.28	Sphalerit Kupferkies

Tabelle 5: Schwefelgehalt einiger Gesammtproben aus dem Atlantis II Tief

5.3. Filtrat B: Natriumdithionit-Behandlung

In Lösung gingen im Durchschnitt 20% bis 40%, maximal 79% (SP 3331) des Ausgangsmaterials.

	mg gelöst pro 100 mg Probe			Prozent des Gehaltes im Ausgangsmaterial		
	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum
Fe	8.3(3315)	100-200	473 (3331)	29 (183)	30-65	91(3331) 93(292)
Si	4.7(288)	5 -14	22 (3328)	2 (170)	5-12	39(3331)
Mg	< 0.1 (3331)	0.6-1.5	2.2(291)	1 (170) (3331)	5-11	
Mn		0.2-5	7.7(279)	5 (291)	10-24	78(3328)
Zn		0.1-1	1.8(292)		<1- 6	43(3331)
Cu		0.0-0.1	0.6(275)		1- 2	

Tabelle 6: Verhalten der Proben bei der Auflösungsstufe B

Bei der Behandlung mit Natriumdithionit werden vor allem Eisenoxide und -hydroxide, aber auch Manganhydroxide aufgelöst. Die hohen Fe-Gehalte in den Filtraten sind überwiegend auf die Lösung von Eisenhydroxiden (Goethit und amorphes Material) zurückzuführen, weniger auf Hämatit, der selten in diesen Proben ist.

Proben, die aus sehr oxidischen Fazies stammen und reich an Goethit bzw. an amorphen Eisenhydroxid sind (z.B. die Proben SP 3331 und SP 292) verlieren hier über 90% des ursprünglich in der Probe vorhandenen Eisens.

Nontronit sollte bei dieser Behandlung kaum angegriffen werden, es sei den, er ist schlecht kristallin. Die niedrigen SiO_2-Gehalte, die in diesen Lösungen bestimmt wurden, stammen aus der Auflösung von amorpher Kieselsäure bzw. von Kieselsäure, die an das Eisenhydroxid adsorbiert war.

Das Mangan im Filtrat kann sowohl aus der Auflösung der Fe-Hydroxide stammen, an das es adsorptiv gebunden war, als auch aus der Auflösung von Mn-Hydroxiden. Röntgenographisch wurden letztere nicht nachgewiesen, sie werden wie auch ein grosser Teil der Fe-Hydroxide in amorpher Form vorliegen. Zink kann nun sowohl an Fe-Hydroxide als auch an Mn-Hydroxide adsorptiv gebunden sein und gelangt dann zusammen mit diesen Phasen in Lösung. Nach MURRAY (1975) kann MnO_2 als Bodenkörper bei pH 7 Zn in einem Verhältnis Zn/Mn von 1:5 aufnehmen. Ausserdem wurde von BISCHOFF (1969) ein Zn-haltiges Manganhydroxid, der Woodruffit - $(Zn,Mn)_2Mn_5O_{12}.4H_2O$, in manganreichen Schichten der Sedimente vom Atlantis II Tief beschrieben. Das Zn/Mn-Verhältnis in den Filtraten einiger Proben lassen vermuten, dass auch hier ein sehr Zn-haltiges Manganhydroxid, möglicherweise Woodruffit, in den Proben vorgelegen hat.

Die Cu-Gehalte sind in allen Filtraten niedrig. Im Abschnitt 4.1. war bereits auf die Reaktion zwischen Cu-Ionen und Na-Dithionit in Lösung hingewiesen worden. Möglicherweise wurden bei diesem Schritt B in Lösung gegangene Cu^{2+}-Ionen durch das Dithionit reduziert und fielen als Cu_2S oder Cu^0 aus.

5.4. Filtrat C: Kaliumcyanid-Behandlung

Bei dieser Behandlung lösen sich Cu-Sulfide (auch elementares Cu) und auch Zn-Sulfide auf.

Beim Zn besteht kaum ein Zweifel, dass die im Filtrat gefundene

	mg gelöst pro 100 mg Probe			Prozent des Gehaltes im Ausgangsmaterial		
	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum
Fe		0.5- 2			<1	
Si	0.7(3332)	2 - 5	6 (275)		2- 4	
Mg		0.1- 0.3			1- 3	
Mn		0.0- 0.2			0- 6	12(170)
Zn	0.2(3331)	0.5- 5	9.9(287)	3 (292)	5-15	23(3328)
Cu	0.2(273)	1 - 6	9.8(170)	15 (273)	gestn	90(170)

Tabelle 7: Verhalten der Proben bei der Auflösungsstufe C

Ionen aus der Auflösung Zn-haltiger Sulfide stammt.

Beim Cu musste aber zunächst geklärt werden, ob das im Filtrat C gefundene Cu aus der Auflösung von primär in der Probe vorhanden gewesenen Cu-Sulfide stammte oder aus Schritt B, wo bei der Auflösung der Fe-Hydroxide Cu^{2+} in Lösung gehen kann, dann aber unmittelbar wieder als Cu_2S oder Cu^0 ausgefällt wird. Dieses Cu-Sulfid bzw. Cu^0 wird im Schritt C gelöst werden.

Es wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen ausgewählte Proben nach der Natriumacetat-Behandlung zunächst mit KCN-Lösung behandelt wurden, um primär in der Probe vorhandene Cu-Sulfide aufzulösen. Dann erfolgte die Fe-Hydroxid-Auflösung mit Natriundithionit und anschliessend erneute KCN-Behandlung. Das im zweiten KCN-Filtrat gefundene Cu muss nun aus den aufgelösten Hydroxiden stammen.

Die Ergebnisse der Auflösungsversuche sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die in dieser Tabelle unter a angegebenen Werte entsprechen dem normalen Auflösungsvorgang, wie er im Abschnitt 4.1. beschrieben wurde. Die Werte unter b wurden aus den oben beschriebenen Paralellversuchen gewonnen.

Es ist daraus zu ersehen, dass der grösste Teil des Cu schon im Schritt KCN 1 gelöst wird, das Cu stammt also überwiegend aus primär in der Probe vorhandenen Cu-Sulfiden, nur rund 5% des gesammten Cu sind and die Hydroxide gebunden.

Probe	Anfangs-material	Na-Acetat	KCN 1	Dithionit	KCN 2	
SP 170	1.09	0.03 0.07	0.94	0.005 -	0.98 0.03	a b
SP 3323	0.67	0.03 0.05	0.53	0.008 -	0.61 0.03	a b
SP 3332	0.62	0.24 0.25	0.32	0.006 -	0.32 0.03	a b

Tabelle 8: Cu-Auflösungsverhalten einiger Proben beim normalen Trennschema (a) und bei den Paralellversuchen mit zweimaliger KCN-Behandlung (Angaben in Gew% des Anfangsmaterials)

Röntgenographisch waren in diesen Proben Cu-Sulfide nicht nachweisbar,sie müssen röntgenamorph vorgelegen haben.

5.5. Filtrat D: Salzsäure-Behandlung

	mg gelöst pro 100 mg Probe			Prozent des Gehaltes im Ausgangsmaterial		
	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum
Fe	10 (3331)	20 -50	77 (3332)	2 (3331)	5-20	30(3332)
Si	2 (3331)	3 - 8	9 (170)	1 (3328)	3- 5	8(170)
Mg	0 (3331)	0.5- 3	10 (291)	2 (3328)	5-20	31(288)
Al	0.4(3331)	1 - 4	5 (291)	6 (3332)	17-31	45(183)
Mn	0 (3331)	0.1- 1	14 (3332)	0 (3331) (3328)	3-10	61(3332)
Zn	0.1(3331)	0.4- 3	7.2(291)	2 (288)	5-16	30(3332)
Cu	0 (3331)	gestr.	0.4		2- 5	8(292)

Tabelle 9: Verhalten der Proben bei der Auflösungsstufe D

Bei dieser Behandlung sollen vor allem leichtlösliche Sulfide (Fe-haltiger Sphalerit, Pyrrhotin, Melnikowit) aufgelöst werden.

Die hohen Gehalte an Fe im Filtrat weisen darauf hin, dass Fe-reiche Sulfide aufgelöst wurden. Röntgenographisch waren sie nicht nachweisbar, wahrscheinlich lagen sie in amorpher Form, z.B. als Melnikowit (gelartiges FeS_2) vor. Ihr Gehalt an Zn und vor allem Cu kann nicht sehr gross gewesen sein. Das Zn/Fe

Verhältnis liegt im Durchschnitt bei 0.01-0.05, nur bei den Proben SP 287 und SP 291 steigt es auf 0.13 bzw. 0.32. Beide Proben stammen aus sulfidischer Fazies, SAM bzw. SOAN.

Die hohen Mn-Gehalte bei der Probe SP 3332 weisen darauf hin, dass hier noch Manganosiderit mitgelöst wurde; er muss etwa die Zusammensetzung $Mn._{25}Fe._{75}CO_3$ gehabt haben.

Das in Lösung gegangene Si, Mg und Al stammt überwiegend aus der Auflösung silikatischen (vermutlich detritischen, z.B. Feldspäte) Materials.

5.6. Smektitfraktion

Nach den vorangegangenen Ausflösungsstufen blieben als Restmaterial Smektit, verschiedene Sulfide und ausserdem Quarz, Feldspat, Amphibol und Kaolinit. Nach der anschliessenden Schweretrennung war der Smektit ziemlich rein. Als Verunreinigungen konnten Spuren von Quarz und Feldspat und, in manchen Proben, von Sphalerit beobachtet werden.

Die Smektitfraktion macht zwischen 20% bis 50% der Gesamtprobe aus (kleinster Anteil in Probe SP 3331 mit 9.6%, smektitreichste Probe ist SP 3328, mit 58%).

Einen gewissen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung der aufgelösten Smektite gibt die folgende Zusammenstellung.

Element	Minimum	im Durchschnitt	Maximum
Fe_2O_3	13.42 (291)	28 -31	32.89 (271)
SiO_2	40.45 (273)	43 -48	53.50 (279)
MgO	0.63 (3331)	1.2- 2.5	16.27 (291)
Al_2O_3	0.58 (3328)	1.3- 2.5	5.84 (3332)
TiO_2		0.1- 0.4	
MnO	0.19 (278)	gestreut	0.11 (292)
CuO	0.029(3316)	gestreut	0.15 (291)
ZnO	0.02 (3328)	gestreut	0.62 (291)

Tabelle 10: Variationsbreite der Zusammensetzung der Smektite

Probe	Σ Fe Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	MnO	CuO	ZnO	Summe
SP 291	13.4	3.7	43.6	16.27	3.16	0.15	0.04	0.15	0.62	77.4
SP 170	30.0	1.5	44.7	1.29	1.34	0.16	0.05	0.13	0.30	78.0
SP 3337	30.0	n.b.	44.9	1.17	1.53	0.16	0.02	0.05	0.09	77.9
SP 287	29.3	n.b.	45.2	1.29	2.08	0.14	0.04	0.07	0.57	78.7
SP 288	21.5	n.b.	46.7	5.19	1.28	0.19	0.08	0.19	0.56	75.7
SP 183	30.0	n.b.	45.4	1.65	1.34	0.11	0.05	0.07	0.26	78.9
SP 3328	29.1	n.b.	47.4	2.58	0.58	0.12	0.08	0.04	0.02	79.9
SP 3331	23.5	n.b.	48.5	0.63	1.76	0.24	0.06	0.04	0.07	74.8
SP 3332	24.3	1.2	48.4	1.92	5.84	0.41	0.08	0.07	0.04	81.1
SP 3323	27.2	n.b.	46.7	1.30	2.36	0.20	0.04	0.05	0.32	78.2
SP 3315	28.3	1.2	44.5	2.32	2.62	0.27	0.07	0.03	0.21	78.3
SP 3316	29.3	n.b.	44.9	1.74	1.64	0.21	0.04	0.03	0.12	78.0
SP 271	32.9	n.b.	41.7	1.18	1.49	0.14	0.05	0.04	0.14	77.6
SP 273	32.2	1.8	40.0	2.14	1.72	0.20	0.06	0.03	0.09	76.8
SP 274	30.0	1.1	43.7	2.06	1.55	0.18	0.05	0.03	0.06	77.6
SP 275	30.2	1.3	45.8	1.46	1.99	0.20	0.05	0.07	0.25	80.0
SP 278	28.5	1.7	40.7	1.26	2.44	0.21	0.02	0.06	0.07	73.3
SP 279	23.1	n.b.	53.5	1.52	1.22	0.32	0.09	0.07	0.19	80.0
SP 280	30.8	n.b.	44.7	1.60	1.33	0.18	0.06	0.04	0.08	78.8
SP 292	22.5	n.b.	48.3	1.41	2.43	0.29	0.11	0.10	0.26	75.4

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Smektite aus den Laugenbecken (Angaben in Gew% - n.b.=nicht bestimmt)

Daraus lässt sich bereits ersehen, dass die Smektite im allgemeinen Fe-reich sind, die Mg- und Al-Gehalte aber niedrig sind. Eine Ausnahme bildet Probe SP 291, die wesentlich Fe-ärmer ist, dafür aber höheren Mg-Gehalt zeigt. Die Mn-Gehalte sind durchweg sehr niedrig, etwa vergleichbar mit den Cu-Gehalten. Zn ist etwas mehr in den Proben vorhanden. In Probe SP 291 werden die hohen Zn- und Cu-Gehalte auf Spuren von Sulfid zurückzuführen sein.

Da z.T. wenig Substanz für die chemische Analyse vorlag, wurde auf eine Bestimmung von H_2O, Alkalien und Ca verzichtet. Letztere würden ohnehin im Smektitgitter nur auf Zwischenschichtpositionen sitzen und wegen der chemischen Vorbehandlung nicht mehr in der ursprünglichen Zusammensetzung vorhanden sein. FeO wurde in einigen Proben bestimmt. In Tabelle 11 sind die chemischen Zusammensetzungen der Smektitfraktionen (in oxidische Form umgerechnet) aufgeführt.

Für eine Reihe von Proben wurde aus der chemischen Analyse die Strukturformel berechnet und zwar unter Zugrundelegung der allgemeinen Formel von MacEawan (1961):

$$Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$$

In dieser Formel entspricht Y den Ionen, die die oktaedrischen Lücken besetzen, und Z denjenigen, die die tetraedrischen Lücken füllen.

Die negative Ladung bedingt durch Sauerstoff- und Hydroxilionen wurde mit 44 angenommen (20 mal O^{2-} und 4 mal OH^-). Da die Kationenaustauschkapazität, wegen zu geringer Probenmenge nicht bestimmt wurde, wurden den Berechnungen zunächst eine negative Restladung von 0.66 für die obenaufgeführte Strukturformel angenommen. In Tabelle 12 ist die Berechnung einer solchen Strukturformel für Probe SP 275 durchgeführt. In Spalte 1 sind die Gewichtsprozente aus Tabelle 11 aufgeführt. Gewichtsprozent geteilt durch Molgewicht ergibt jeweils die Anzahl von Molen (Spalte 2). Aus der Zahl der Mole mal der jeweiligen Wertigkeit ergibt sich der Beitrag der einzelnen Kationen zur Gesamtladung (Spalte 3). Die Summe dieser Ladung soll aber 44-0.66=

43.34 ergeben, denn 0.66 positive Ladung wird ja durch das Zwischenschichtkation (z.B. Na) beigesteuert werden (Spalte 4). Teilt man diese Werte nun wieder durch die Wertigkeit, mit der das Kation im Gitter auftritt (beim Mn z.B. 2), erhält man die Anzahl der Mole im Gitter (Spalte 5).

Kation	Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4	Spalte 5
Fe^{3+}	21.100	0.38	1.14	11.265	3.755
Si^{4+}	21.378	0.76	3.04	30.040	7.510
Mg^{2+}	0.879	0.036	0.072	0.711	0.356
Al^{3+}	1.055	0.039	0.117	1.156	0.385
Ti^{4+}	0.117	0.002	0.008	0.079	0.020
Mn^{2+}	0.039	0.0007	0.001	0.010	0.005
Cu^{2+}	0.055	0.0009	0.002	0.020	0.010
Zn^{2+}	0.197	0.003	0.006	0.059	0.030
			Σ 4.386	Σ44.34	

Tabelle 12: Berechnung der Strukturformel des Smektits von Probe SP 275

Nachdem so die Anzahl der Mole der einzelnen Kationen im Gitter feststand, mussten die Kationen auf Oktaeder- und Tetraederpositionen verteilt werden. In die Tetraederpositionen wurde zunächst einmal alles Si getan. Da alle 8 Positionen nicht durch Si ersetzt werden konnten, wurde noch Al und Fe^{3+} genommen. Die restlichen Kationen kommen in die Oktaederschicht. Ihre Summe muss zwischen 4 (dioktaedrische Minerale) und 6 (trioktaedrische Minerale) liegen.

Folgende Smektitformel ergab sich aus der Berechnung:

$$Na_{.66}(Fe_{3.65}Mg_{.36}Zn_{.03}Cu_{.01}Mn_{.005}Ti_{.02})(Si_{7.51}Al_{.39}Fe_{.1})O_{20}(OH)_4 . nH_2O$$

Die Kationenverteilung sowie die sich daraus ergebenden Strukturformeln für weitere 5 Proben werden in Tabelle 13 angegeben. Für den Smektit aus Probe SP 291 wurden zwei verschiedene Berech-

nungen durchgeführt, einmal für ein Mineral, das neben Mg noch Fe^{2+} und Fe^{3+} in der Oktaederschicht,und einmal für ein Mineral, das neben Mg ausschliesslich Fe^{2+} in der Oktaederschicht hat.

	SP 274	SP 170	SP 280	SP 275	SP 291[1]	SP 291[2]
Tetraeder-schicht						
Si	7.432	7.562	7.449	7.510	7.370	7.186
Al	0.307	0.264	0.260	0.385	0.630	0.614
Fe^{3+}	0.261	0.174	0.291	0.105	-	0.200
Schicht-ladung	-0.568	-0.438	-0.551	-0.490	-0.630	-0.814
Oktaeder-schicht						
Fe^{3+}	3.582	3.643	3.558	3.650	-	0.958
Fe^{2+}	-	-	-	-	1.707	0.505
Al	-	-	-	-	-	-
Mg	0.522	0.324	0.400	0.356	4.120	3.989
Zn	0.007	0.038	0.153	0.030	0.082	0.079
Cu	0.004	0.018	0.006	0.010	0.020	0.020
Mn	0.008	0.007	0.009	0.005	0.010	0.010
Ti	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Schicht-ladung	-0.091	-0.218	-0.110	-0.170	-0.042	+0.160
Restladung	-0.659	-0.656	-0.661	-0.660	-0.670	-0.654
Zwischen-schicht						
Na	0.659	0.656	0.661	0.660	0.670	0.654

SP 291[1] mit Fe^{2+} neben Mg im Gitter
SP 291[2] mit Fe^{2+} und Fe^{3+} neben Mg im Gitter

Tabelle 13: Elementverteilung in Smektiten aus den Laugenbecken

Diese Elementverteilung in Tabelle 13 muss als Näherungswerte betrachtet werden, da teilweise Spuren von anderen Mineralen vorhanden waren. Die hohen Zn- und Cu-Gehalte der Probe SP 291 sind auf Spuren von Sulfiden in diesen Proben zurückzuführen, die röntgenographisch beobachtet werden konnten.

5.7. Restmaterial

In dieser Fraktion ($\rho > 2.5 g/cm^3$) sind vor allem die detritischen Minerale Quarz, Feldspat, Amphibol angereichert, aber auch Sulfide konnten hier nachgewiesen werden, besonders bei sulfidreichen Proben. In diesen Fällen war die Hauptmenge des in der Probe vorhandenen Zn und Cu an diese schwerlösliche Sulfide gebunden.

Zeichenerklärung

Profile (nach Bäcker und Richter, 1973)

Detritische Fazies

Microcoquina Fazies

Limonit Fazies

Hämatit Fazies

Manganit Fazies

Limonit-Hämatit Fazies

Sulfid Fazies

Anhydrit Fazies

Gips Fazies

Karbonat Fazies

Silikat Fazies

Amorphe Fazies

Hämatitische Turbidite und Brezzien

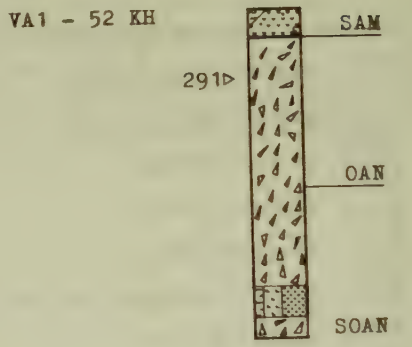
Brezzien mit silikatischen Bruchstücken

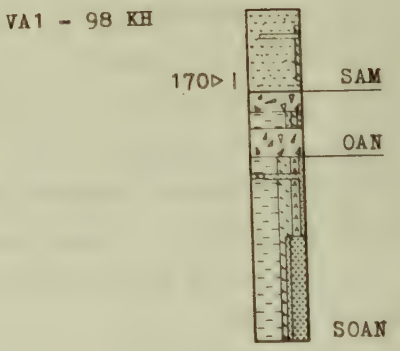
Vertikaler Maßstab für die Profile: 1 cm = 1 m

Andere Zeichen

o	Laugenaustritt
Stf	Auflösungsstufe
% Lsg	Menge aufgelösten Materials nach jeder Behandlung
0	Anfangsmaterial
	Kationen in Lösung nach der
A	Azetatbehandlung
B	Dithionitbehandlung
C	Cyanidbehandlung
D	Salzsäurebehandlung
E	Kationen im Smectit
F	Rest des Materials

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 291, SP 170 und SP 397





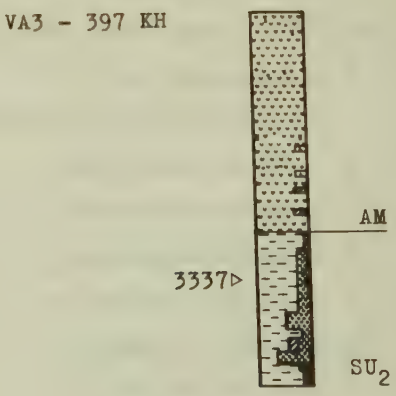
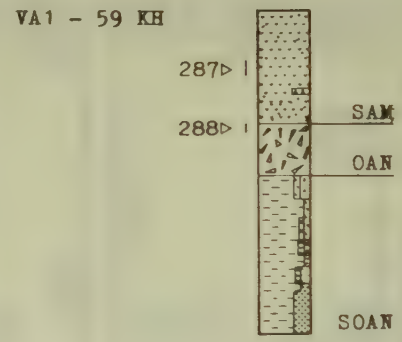


Abbildung 1

Stf
% Lag
Fe_2O_3
SiO_2
MgO
Al_2O_3
TiO_2
Mn_3O_4
CuO
ZnO
SP 291
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
6,63%
9,21%
7,4%
0
A
B
C
D
E
F
-
6
28
8
22
36
SP 170
18
32
8
36
6
7,72%
SP 3337
33,81%
9
22
11
55
3

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 287, SP 288 und SP 183



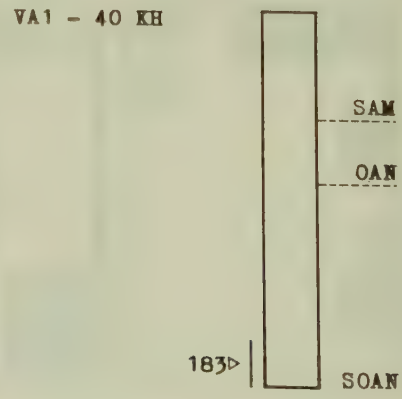
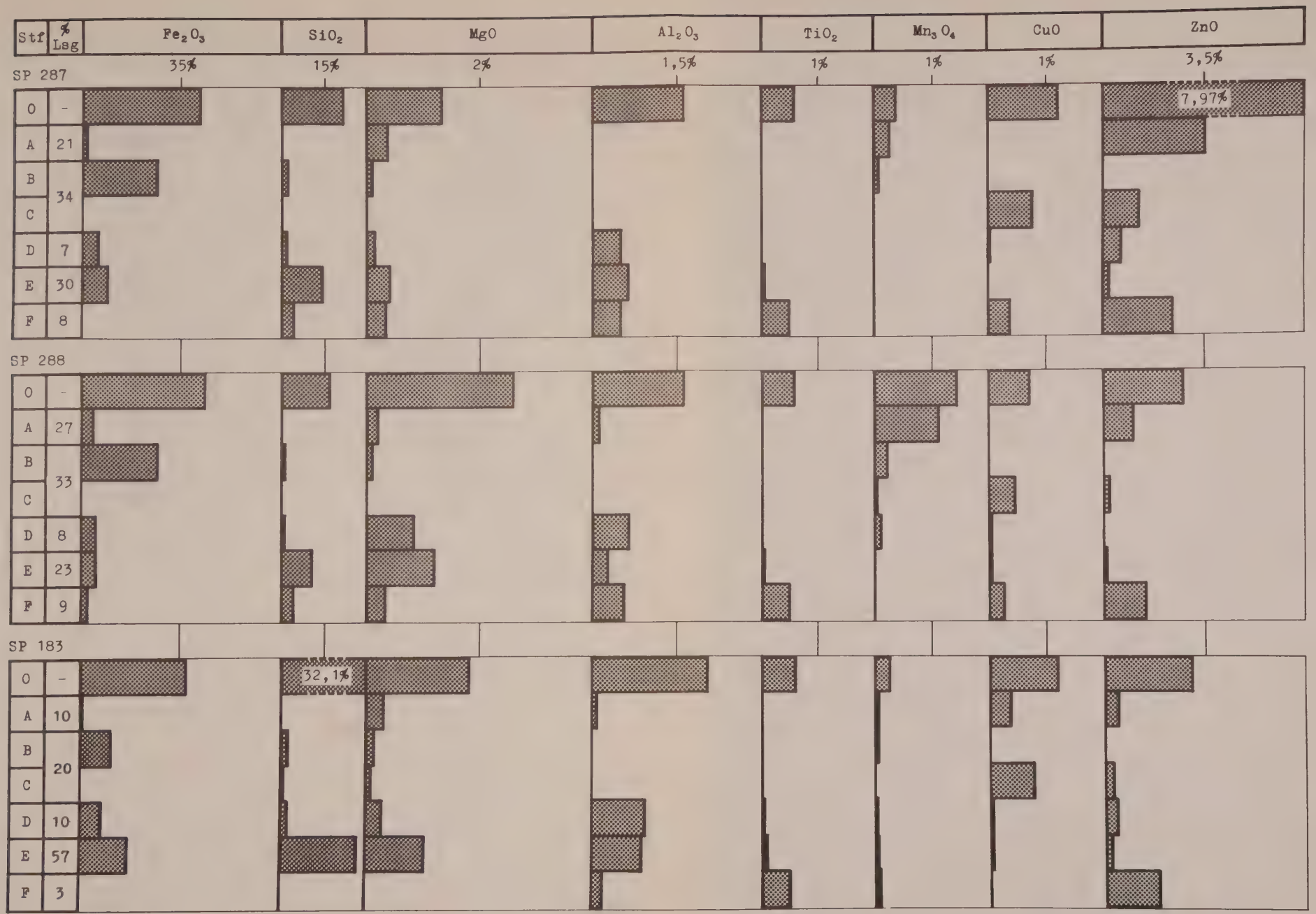


Abbildung 2


Stf
% Lag
Fe_2O_3
SiO_2
MgO
Al_2O_3
TiO_2
Mn_3O_4
CuO
ZnO
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
SP 287
O -
A 21
B
C 34
D 7
E 30
F 8
7,97%
SP 288
O -
A 27
B
C 33
D 8
E 23
F 9
SP 183
O -
A 10
B
C 20
D 10
E 57
F 3
32,1%

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 3328, SP 3331 und SP 3332

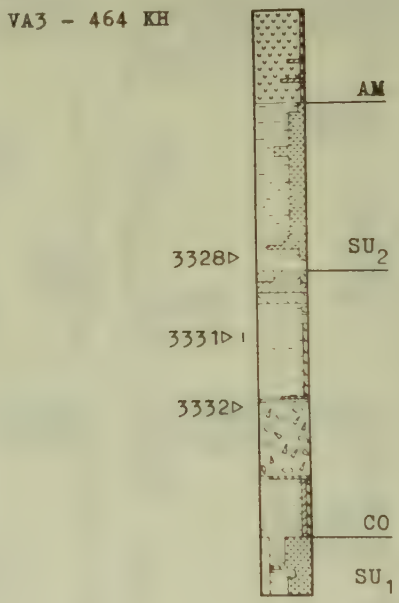
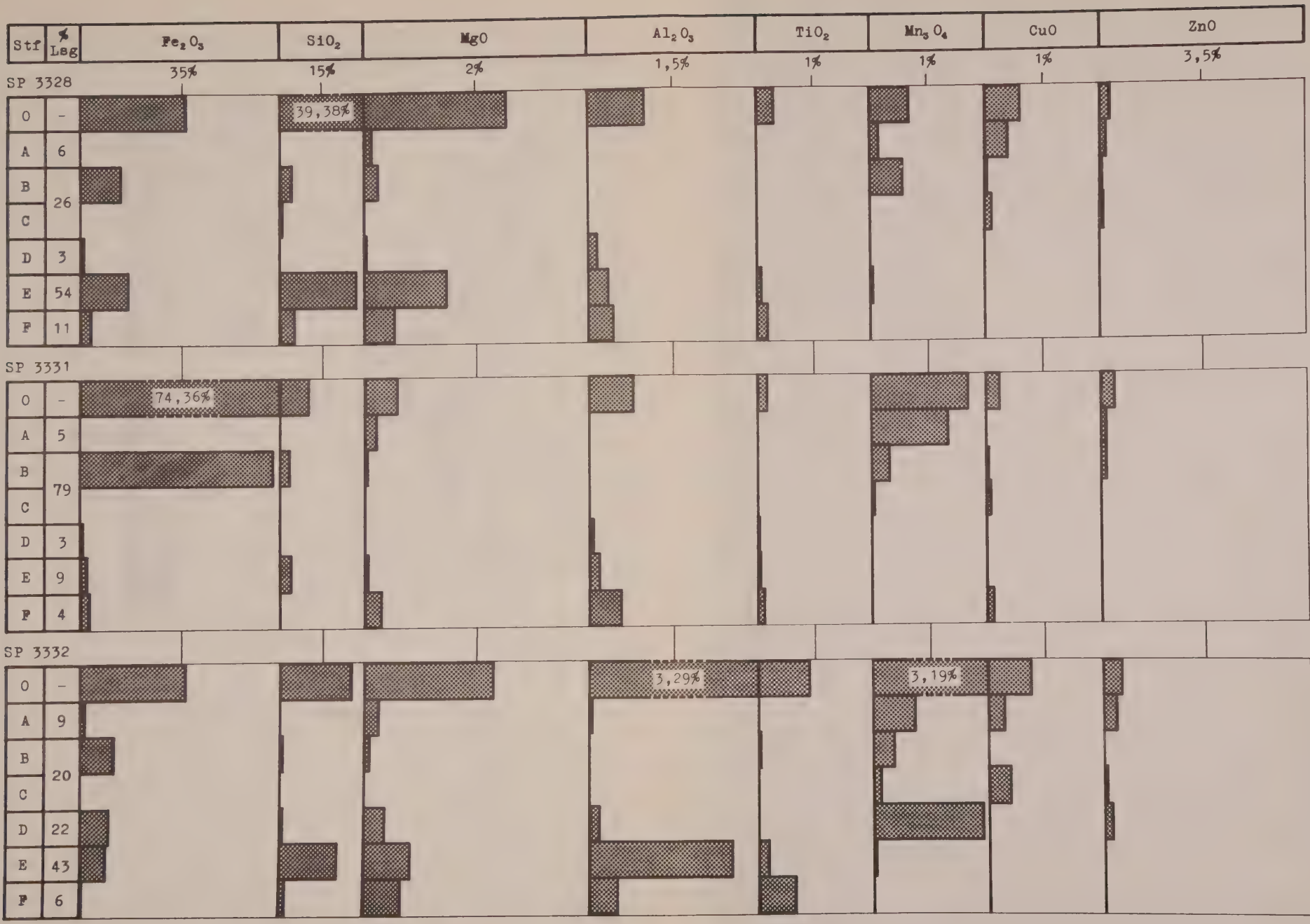


Abbildung 3


Stf
% Lsg
Fe_2O_3
SiO_2
MgO
Al_2O_3
TiO_2
Mn_3O_4
CuO
ZnO
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
SP 3328
39,38%
SP 3331
74,36%
SP 3332
3,29%
3,19%
O
A
B
C
D
E
F
–
6
26
3
54
11
5
79
3
9
4
9
20
22
43
6

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 3323, SP 3315 und 3316

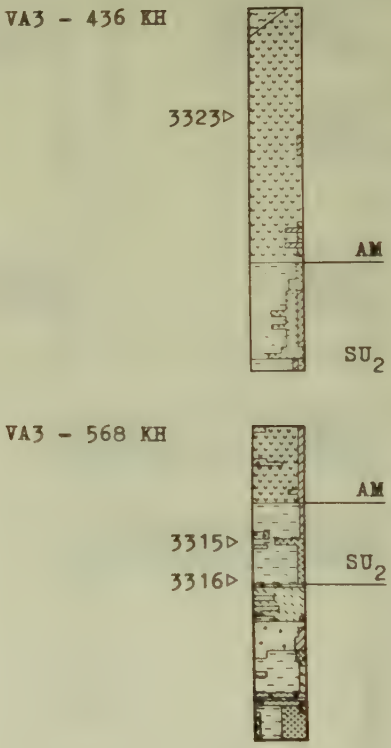
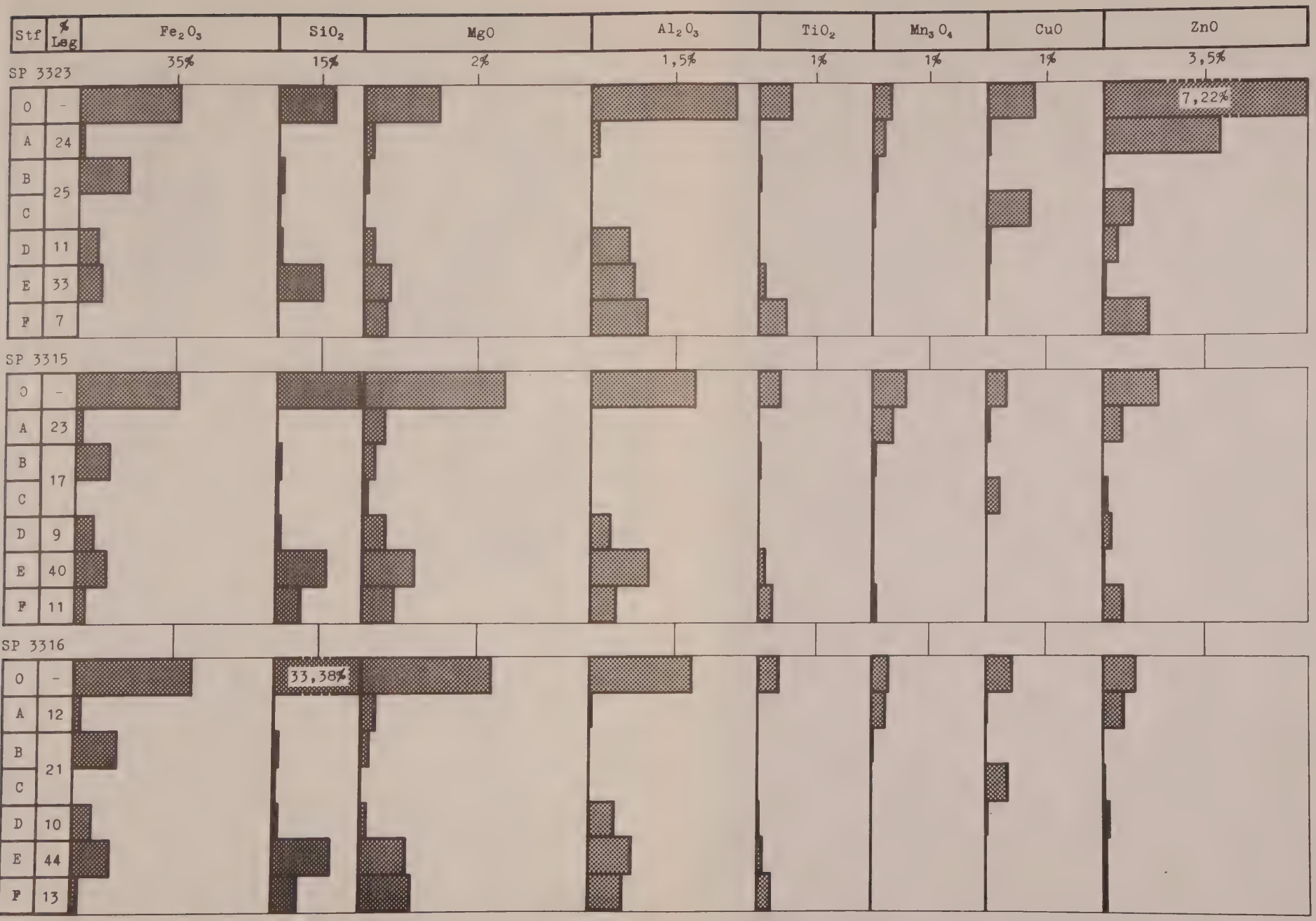


Abbildung 4


Stf
% Leg
Fe2O3
SiO2
MgO
Al2O3
TiO2
Mn3O4
CuO
ZnO
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
SP 3323
O -
A 24
B 25
C
D 11
E 33
F 7
7,22%
SP 3315
O -
A 23
B 17
C
D 9
E 40
F 11
SP 3316
O -
A 12
B 21
C
D 10
E 44
F 13
33,38%

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 271, SP 273 und 274

VA1 - 95 KH

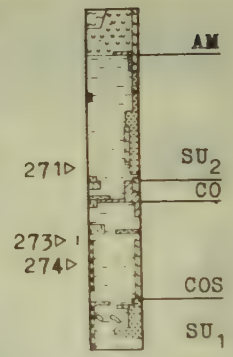
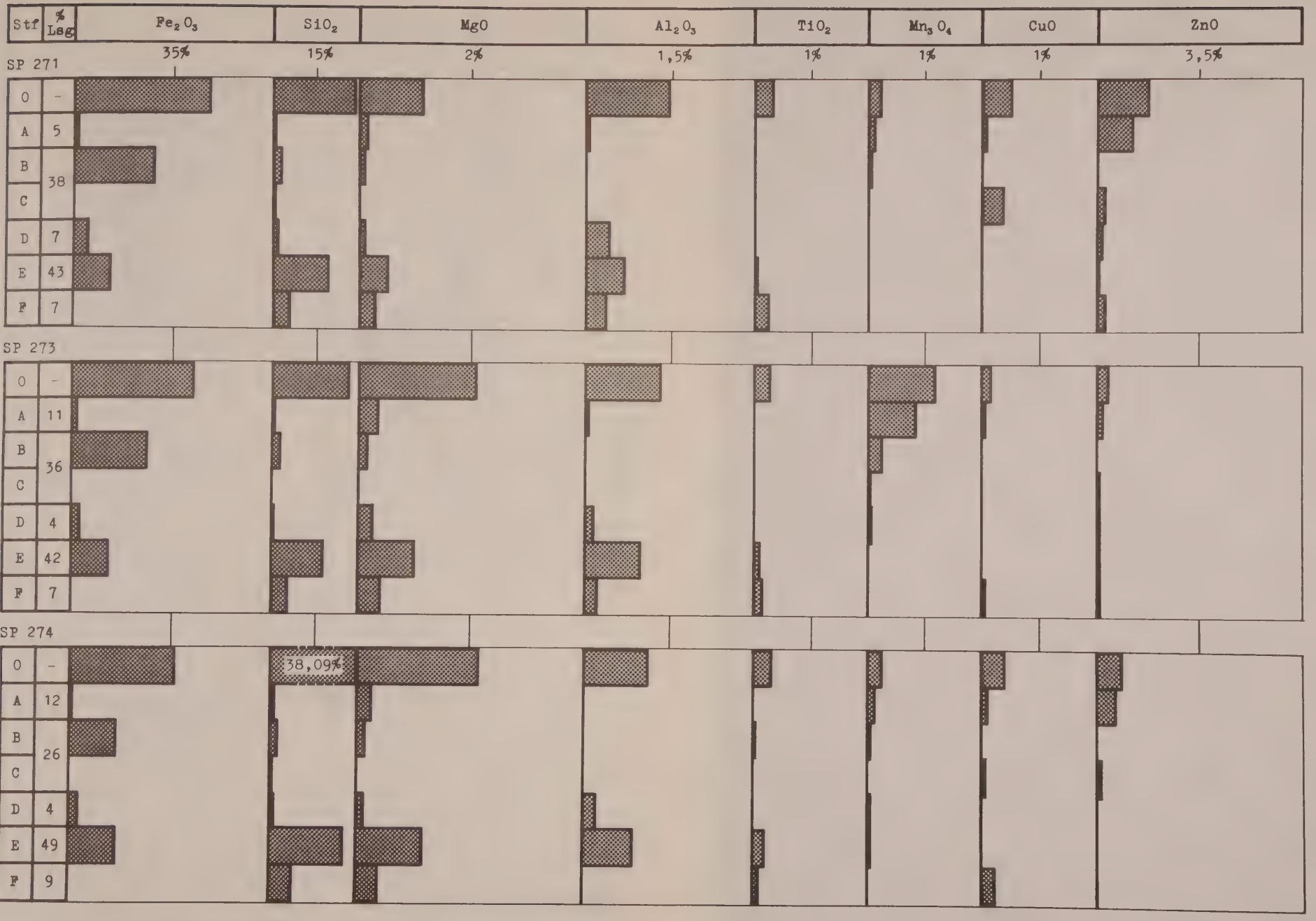


Abbildung 5


Stf
% Lsg
Fe2 O3
SiO2
MgO
Al2 O3
TiO2
Mn3 O4
CuO
ZnO
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
SP 271
0 -
A 5
B 38
C
D 7
E 43
F 7
SP 273
0 -
A 11
B 36
C
D 4
E 42
F 7
SP 274
0 -
A 12
B 26
C
D 4
E 49
F 9
38,09%

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 275, SP 278 und SP 279

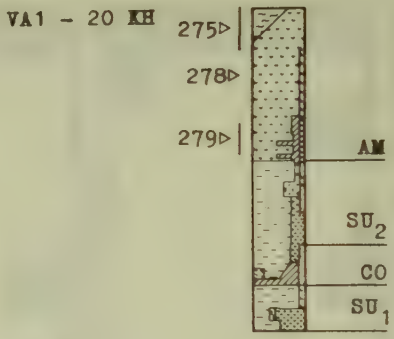
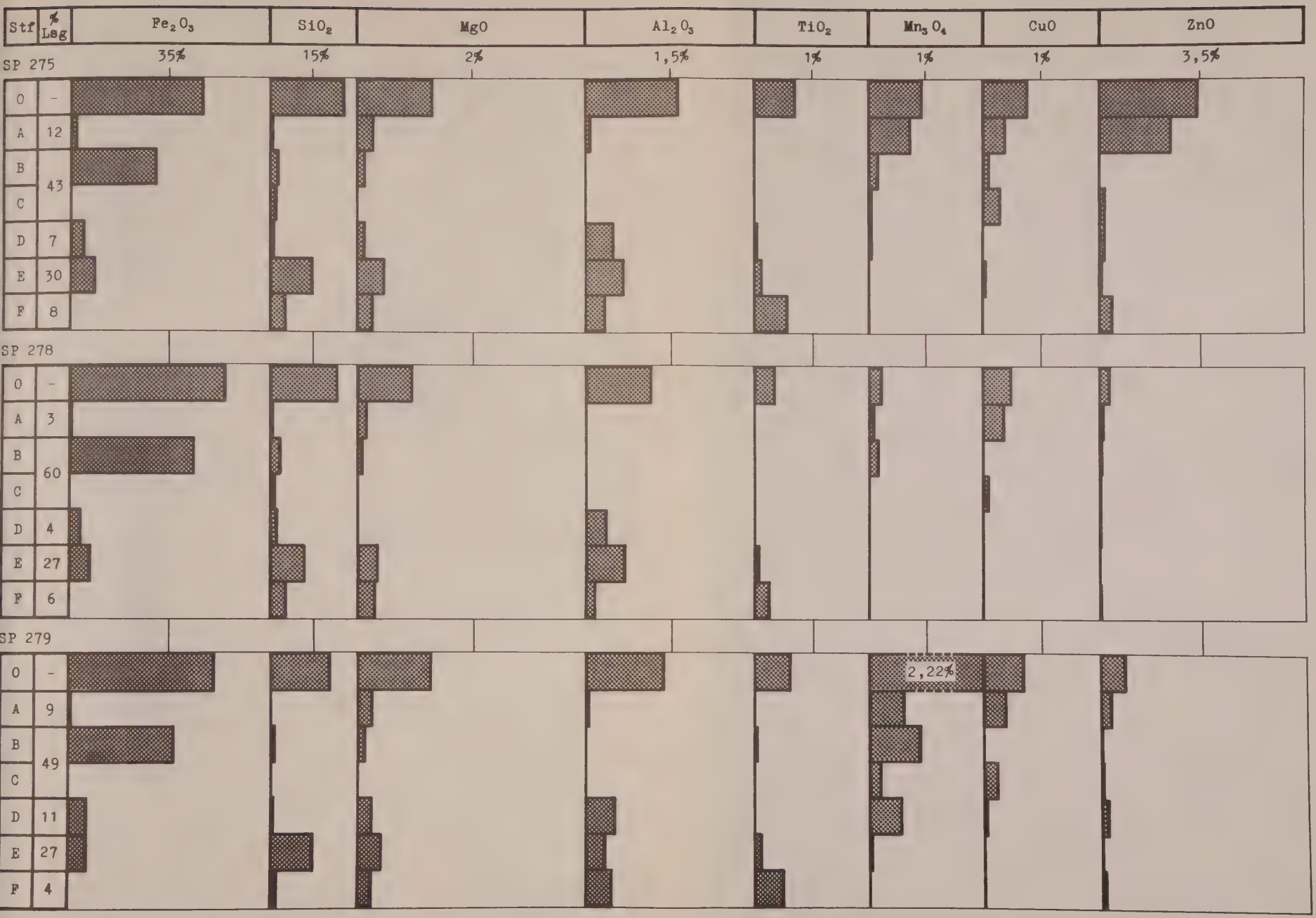


Abbildung 6


Stf
% Lsg
Fe_2O_3
SiO_2
MgO
Al_2O_3
TiO_2
Mn_3O_4
CuO
ZnO
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
SP 275
O -
A 12
B
C 43
D 7
E 30
F 8
SP 278
O -
A 3
B
C 60
D 4
E 27
F 6
SP 279
O -
A 9
B
C 49
D 11
E 27
F 4
2,22%

Elementverteilung nach fraktionierter Auflösung
der Proben SP 280 und SP 292

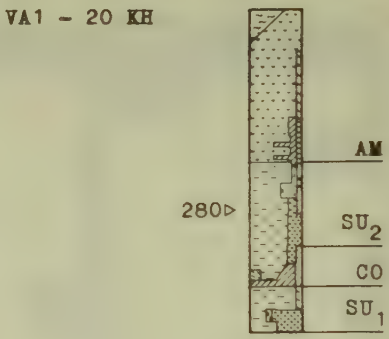
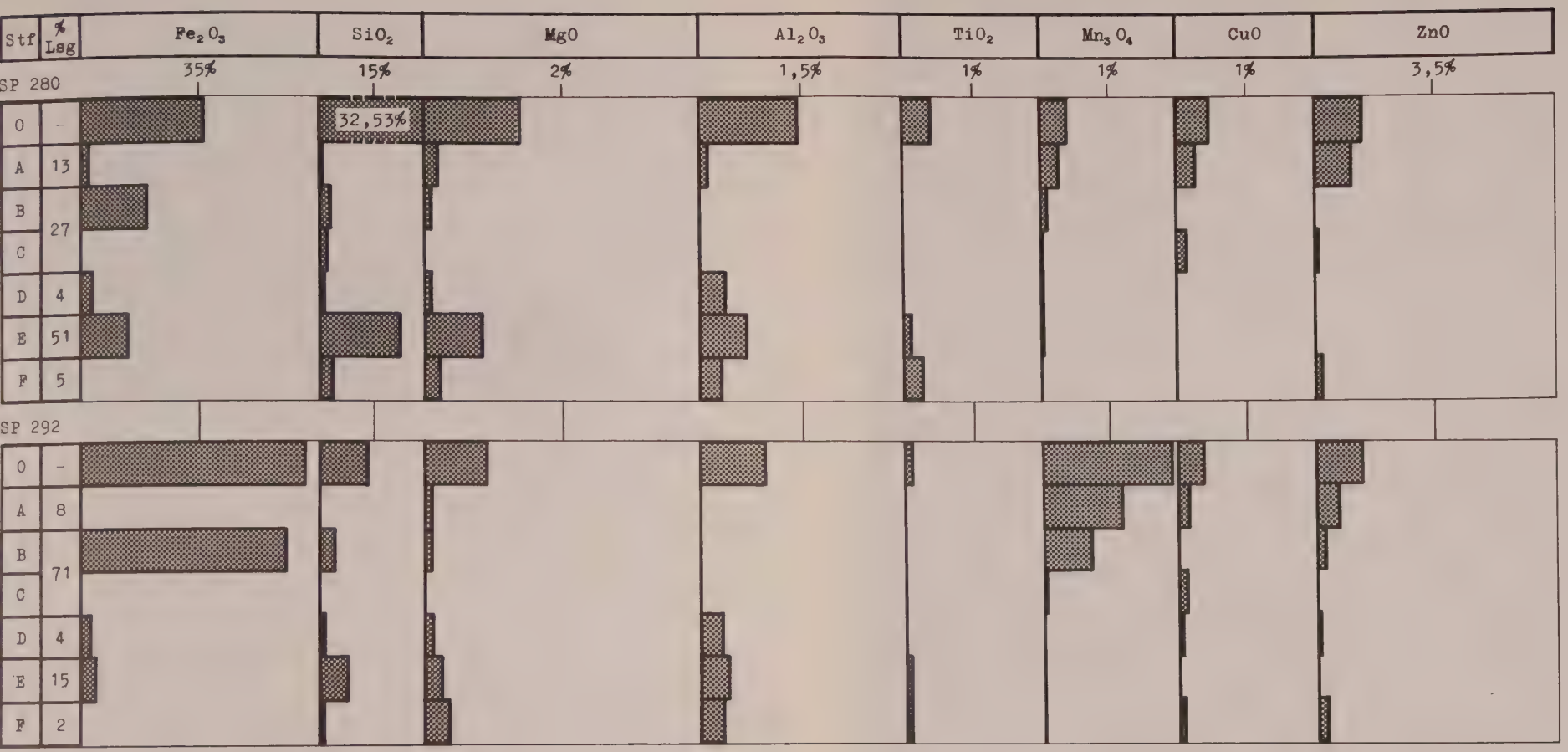


Abbildung 7


Stf
% Lsg
Fe_2O_3
SiO_2
MgO
Al_2O_3
TiO_2
Mn_3O_4
CuO
ZnO
35%
15%
2%
1,5%
1%
1%
1%
3,5%
SP 280
32,53%
0
A
B
C
D
E
F
–
13
27
4
51
5
SP 292
0
A
B
C
D
E
F
–
8
71
4
15
2

6. Zur Mineralogie der Smektite

6.1. Untersuchungsmethoden

Die Smektite wurden im allgemeinen röntgenographisch, infrarotspektroskopisch und chemisch untersucht.

6.1.1. Röntgenographie

Mittels Pulveraufnahmen wurden die Werte des d_{060}-Reflexes ermittelt, dioktaedrische Smektite zeigen Werte <1.52 Å (b_0<9.12 Å) und trioktaedrische >1.52 Å (b_0>9.12 Å).

Die Verteilung der Restladung zwischen Oktaeder- und Tetraederschicht wurde nach der Methode von Greene-Kelly ermittelt. Im Montmorillonit wird die negative Restladung in der Oktaederschicht durch Substitution von Al^{3+} durch Mg^{2+} oder auch andere zweiwertige Kationen erzeugt. Im Beidellit und Nontronit entsteht sie überwiegend durch Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} und Fe^{3+} in der Tetraederschicht. Sättigt man die Proben mit Li^{+}-Ionen, erhitzt anschliessend das gesättigte Material 12 h auf 210°C, so können im Fall des Montmorillonits Li^{+}-Ionen von den Austauschplätzen in leere Oktaederpositionen wandern und dort die negative Überschussladung zumindest erniedrigen. Damit verlieren die Mont-

morillonite ihre Quellfähigkeit gegenüber Glyzerin bzw. Glykol. Im Falle der Nontronite und Beidellite ist solch ein Ausgleich in der Tetraederschicht nicht möglich, da es keine leeren Positionen gibt. Der Ladungsausgleich muss weiter durch Ionen im Zwischenschichtraum erfolgen, die Smektite verlieren ihre Quellfähigkeit bei dieser Behandlung nicht.

Behandlung	Beidellit	Intermediär	Montmorillonit
Li-ges., 210°C	10 Å	10 Å	10 Å
und Glyz.-ges.	18 Å	10-18 Å	10 Å
bzw. Glyk.-ges.	17.7 Å	10-17 Å	10 Å

Tabelle 14: Verhalten dioktaedrischer Smektite beim Li(=Greene-Kelly)-Test

6.1.2. Infrarotspektroskopische Untersuchung

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können sowohl Besetzung der Oktaederpositionen als auch in beschränkten Umfang Ordnungs-Unordnungszustände in Smektiten bestimmt werden.

Schwingung	Gruppe	Montmorillonit und Beidellit	Nontronit und Fe-Montmorill.
OH-Valenzscw.	Al-O-H	3620 - 3630	
	Fe^{3+}-O-H		3560
OH-Deformations-schw.	Al-Al-OH	910 - 920 890	
	Fe^{3+}-Al-OH	875 - 887	
	Mg-Al-OH	839 - 848	
	Fe^{3+}-Fe^{3+}-OH		818 und 842
Si-O-R^{3+}	Si-O-Fe_{VI}		493 und 430
	Si-O-Al_{VI}	521 und 430	

Tabelle 15: Frequenz der wichtigsten Schwingungen der dioktaedrischen Smektitminerale (Daten aus FARMER und RUSSEL, 1964)

Substitution von Al^{3+} und Mg^{2+} in den Oktaederpositionen von Montmorilloniten oder Beidelliten durch Fe^{3+} verursacht die Verschiebung einer Reihe von Schwingungen. Die wichtigsten sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Nontronit kann also eindeutig selbst in Anwesenheit von Montmorillonit erkannt werden.

6.2. Ergebnisse der Smektituntersuchung

Die chemische Analyse (Tabelle 11, Abschnitt 5.6.) der Smektite zeigen schon, dass es sich überwiegend um sehr Fe-reiche Minerale handelt, wobei das Fe meistens dreiwertig vorlag.

Die d_{060}-Werte schwanten zwischen 1.505 Å (b_0=9.03 Å) und 1.511 Å (b_0=9.07 Å), was sehr gut mit Angaben von MILLER (1966) (d_{060}=1.51 Å) übereinstimmt. Es lässt sich eine gewisse Faziesabhängigkeit dieser Werte erkennen. Die meisten Smektitminerale aus sulfidischer Fazies (also, mehr reduzierend) zeigen d_{060}-Werte von 1.51 Å, während die Proben aus oxidierenden Fazies eher kleinere d_{060}-Werte (1.505 Å) hatten.

In fast allen Proben wurde ausserdem ein schwächerer 060-Reflex bei 1.534 Å beobachtet. In der Probe SP 291 tritt dieser Reflex allein auf. Dieser Wert entspricht eine b_0-Achse von 9.20 Å, also einem trioktaedrischen Mineral. Diese Beobachtung wird durch die chemische Analyse bekräftigt. Das Smektitmineral dieser Probe ist sehr reich an Mg und sollte deshalb trioktaedrisch sein.

6.2.1. Eisenreiche Smektite

Diese Smektite sind zwar alle Fe-reich und dioktaedrisch, ihr Verhalten beim Li-Test ist aber unterschiedlich, auch zeigen die IR-Diagramme Unterschiede. Die Fe-reichen Smektite in den unterschidlichen Proben sind also nicht ident.

Die meisten Proben (wie z.B. SP 170, SP 274, SP 280 - Fig 8)

gehören aufgrund des Li-Tests in die Gruppe der Nontronite, mit Restladung überwiegend in der Tetraederschicht (Quellfähigkeit nach Li-Sättigung und Erhitzen noch behalten). Der Peak bei $2\theta=9^{\circ}$ in Kurve b (Fig.8) entspricht dem 002-Reflex des glykolgesättigten Nontronits. Die IR-Analyse (Fig. 9) bestättigt die Besetzung der Oktaederpositionen mit Fe^{3+}-Ionen.

	Montmorillonit und Beidellit $R^{3+}=Al$	Nontronit $R^{3+}=Fe$	Nontronite des Rot. Meeres
OH-Valenzsch.	3620 - 3630	3560	3560 - 3540
R^{3+}-OH	920	848	842
	890	818	820
Si-O-R^{3+}	468	430	435

Tabelle 16: IR-Daten von Montmorillonit, Beidellit und Nontronit verglichen mit denen von den Nontroniten aus dem Roten Meer

Auch die aus den chemischen Analysen berechneten Strukturformeln (Berechnungen siehe Tabelle 13 im Abschnitt 5.6.) zeigen ein Überwiegen der Restladung in der Tetraederschicht. Der Nontronit der Probe SP 275 hat die folgende Strukturformel:

$$(Fe_{3.65}Mg_{.36}X_{.06})(Si_{7.51}Al_{.49}Fe^{3+}_{.18})O_{20}(OH)_4$$
$$\ddagger Na_{.17} \qquad \ddagger Na_{.49}$$

wobei X den Zn-, Cu- und Ti-Ionen entspricht.

Die Smektite, die aus sehr oxidischer Fazies stammen (Proben SP 3331 und SP 292) zeigen ein anderes Verhalten beim Li-Test. Sie verlieren dabei die Quellfähigkeit ganz, müssen also die Restladung haupsächlich in der Oktaederschicht haben. Sie sind deswegen als Fe-Montmorillonit anzusprechen. Die Basisreflexe sind hier sehr breit und schwach und lassen auf schlechte Kristallinität schliessen (Fig. 8).

Die Infrarotdiagramme dieser Proben (Fig. 9) und aus der Probe SP 288 zeigen die normalen Banden von Nontronit bzw. Fe-Montmorillonit. Auffallend ist hier nur das Fehlen der Aufspaltung

der SiO-Banden bei 495 cm^{-1} und 435 cm^{-1}, stattdessen taucht nur eine Bande bei 460 cm^{-1} auf. Höhere Gehalte an Mg im Smektit könnten ein solches Verhalten verursachen (STUBICAN und ROY, 1961), diese Erklärung würde für Probe SP 288 (5.2% MgO) zutreffen, nicht aber für Proben SP 292 und SP 3331, mit nur 1.41% MgO bzw. 0.6% MgO. Deswegen muss das Verschwinden der Bandenaufspaltung in diesen beiden Proben andere Ursache haben. Ein solches Zusammenrücken zweier Banden wird auch häufig auf eine gewisse Gitterunordnung zurückgeführt (pers. Mitt. von FLEHMIG). Diese Interpretation würde mit den Befunden aus den Röntgendiagrammen übereinstimmen.

KOHYAMA und SUDO(1975) beschrieben schlechtkristallinen Nontronit aus verwitterten vulkanischen Gesteinen und interpretierten ihn als Verwitterungsprodukt aus Fe^{2+}-reichen Saponiten. Dieser schlecht geordnete Nontronit, Hisingerit genannt, zeigt wie der Fe-Montmorillonit aus Proben SP 292 und SP 3331 sehr breite Basisreflexe in den Röntgendiagrammen und ein Zusammenrücken der SiO-Banden zu einer einzigen Schwingung bei 450-460 cm^{-1}. Es ist also zu vermuten, dass das Mineral aus diesen beiden Proben auch Hisingerit (also schlecht kristalliner Nontronit bzw. Fe-Montmorillonit) ist.

Leider war es nicht möglich, die Strukturformel dieser Proben zu berechnen, da in den beiden Spuren von Quarz und Feldspat anwesend waren(sie verursachen eine wesentliche Erhöhung des Si- und vor allem des Al-Gehaltes).

6.2.2. Fe-Mg-reicher Smektit

Der Smektit aus Probe SP 291 unterscheidet sich deutlich von den im vorigen Abschnitt beschriebenen Nontroniten bzw. Fe-Montmorilloniten. Aufgrund des d_{060}-Reflexes bei 1.534 Å handelt es sich hier um ein trioktaedrisches Mineral.

Die IR-Aufnahme zeigt die für Saponite typische Banden (siehe Fig. 9, Aufnahme e).

	Saponit (SHIMODA)	Mg-Fe-Smektit (diese Arbeit)
OH-Valenzschw.	3676 cm^{-1}	3690 cm^{-1}
Si-O-Schwingung	463 cm^{-1}	463 cm^{-1}
	447 cm^{-1}	449 cm^{-1}

Tabelle 17: IR-Daten vom Saponit verglichen mit denen vom Mg-Fe-Smektit aus dem Roten Meer

Die chemische Analyse hatte niedrige Fe- aber sehr hohe Mg-Gehalte ergeben. Die Strukturformel wurde zweimal berechnet, einmal für ein Mineral,das neben Mg nur Fe^{2+} in der Struktur hat und dann für die chemisch bestimmten Mengen von Fe^{2+} und Fe^{3+}. Sie sind wie folgt:

a - mit Fe^{2+} und Fe^{3+}

$$(Fe^{3+}_{.96}Fe^{2+}_{.50}Mg_{4.00}X_{.13})\underbrace{(Si_{7.19}Al_{.61}Fe^{3+}_{.20})O_{20}(OH)_4}_{Na^{+}_{.654}}$$

b - mit nur Fe^{2+} im Gitter

$$(Fe^{2+}_{7.71}Mg_{4.12}X_{.13})(Si_{7.37}Al_{.63})O_{20}(OH)_4$$

$$Na^{+}_{.630} \qquad\qquad Na^{+}_{.642}$$

Beide Berechnungen ergeben ein trioktaedrisches Mineral (für - a - sind 5.59 Ionen in der Oktaederschicht und für - b - sind es 5.96). Es ist schwer zu unterscheiden, welche Formel gültig ist, da die Fe-Oxidation bzw. -Reduktion sehr schnell die Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Gehalte ändern kann.

Nach diesen Berechnungen handelt es sich hier um ein Fe-reicher Saponit, da die Restladung überwiegend aus der Tetraederschicht stammt.

SUDO (1954) beschrieb aus tertiären Sandschichten ein trioktaedrisches Smektitmineral mit sehr hohem Fe-Gehalt, das er Lembergit nannte. Dieses Mineral ist ein Fe-reicher Saponit, entstanden durch Verwitterung von Augit unter reduzierenden Bedingungen, mit einem d_{060} von 1.533 Å. Es ist dem Fe-reichen Saponit aus dem Roten Meer sehr ähnlich, wie auch ein Vergleich der chemischen Analysen von den beiden Mineralen im folgenden

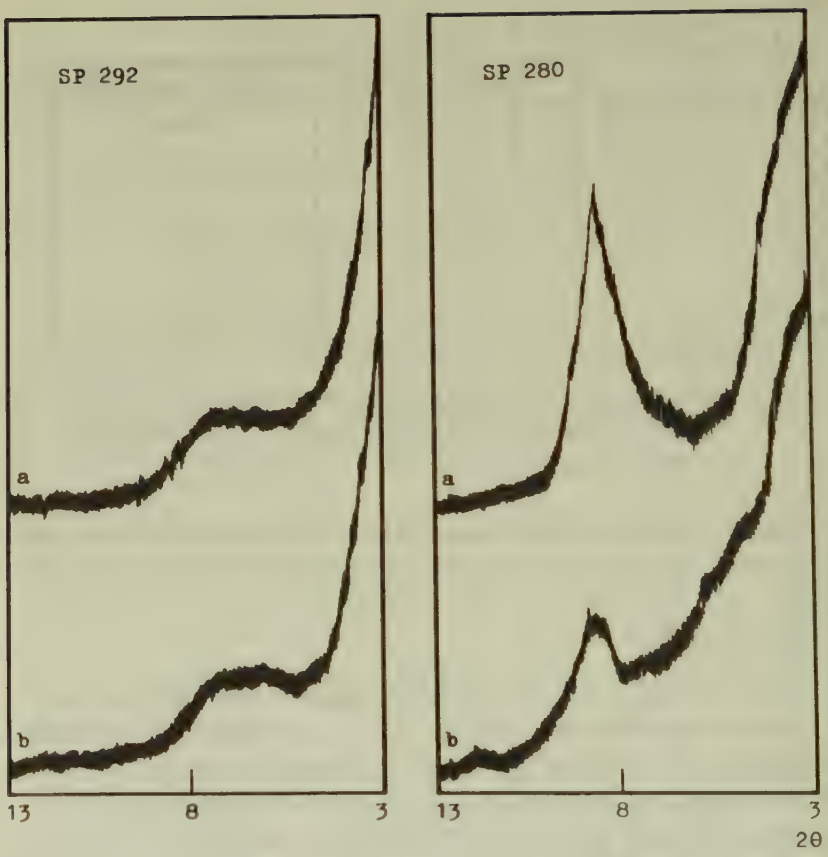
zeigt.

	Lembergit (SUDO)	Fe-reicher Saponit aus dem Roten Meer
SiO_2	39.68	43.60
MgO	11.21	16.27
Fe_2O_3	21.06	13.41
Al_2O_3	3.93	3.16
MnO	0.19	0.05
ZnO	n.b.	0.62
CuO	n.b.	0.15

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung des Lembergits (SUDO, 1954) und des Fe-reichen Saponits aus dem Roten Meer (Angaben in Gew%)

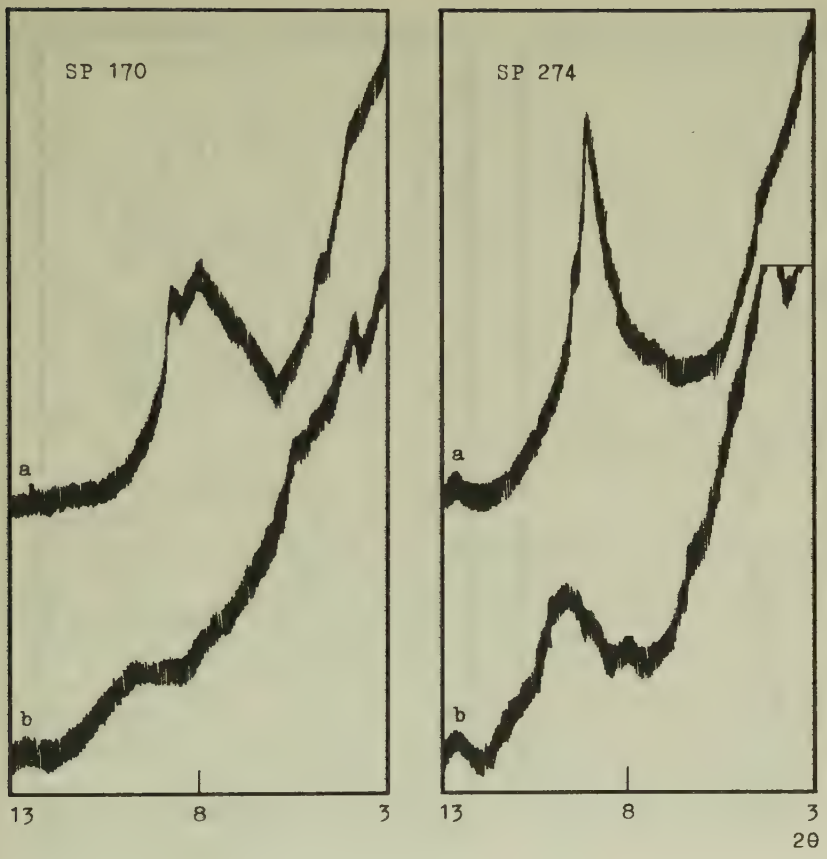
Es handelt sich also sehr wahrscheinlich um das gleiche Mineral, allerdings hat die Probe SP 291 einen wesentlich kleineren Fe_2O_3-Gehalt als die Probe von SUDO. Sie gehört also in die Reihe Saponit-Lembergit.

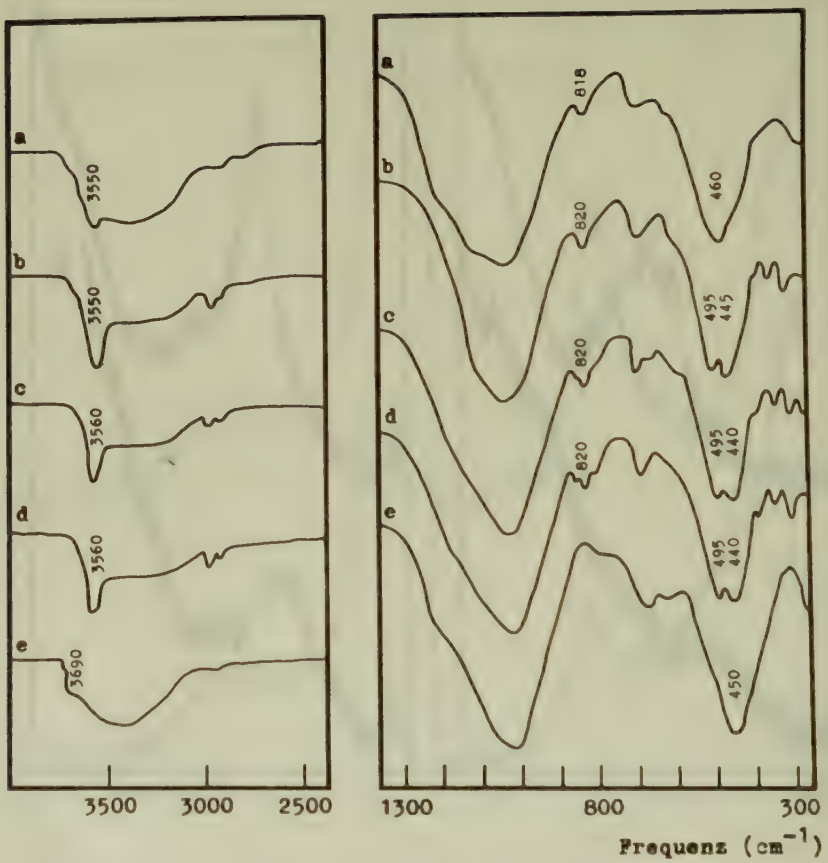
Wie schon im Abschnitt 6.2. bemerkt wurde, kommt auch in fast allen nontronitführenden Proben noch ein schwächerer 060-Reflex mit d=1.534 Å. Aufgrund der Übereinstimmung dieses Reflexes mit dem d_{060}-Wert des Lembergits könnte angenommen werden, dass dieser Reflex auf geringe Beimengungen von Lembergit in allen Proben zurückzuführen wäre, aber die sehr kleinen MgO-Gehalte der Proben sprechen gegen diese Annahme. Dieser Reflex kann auch herrühren von Nontroniten, bei denen partiell Fe^{3+} während der Eisenhydroxidauflösung mit Natriumdithionit reduziert wurde. Diese Fe^{3+}-Reduktion im Nontronitgitter könnte eine Gitteraufweitung verursachen.



Röntgendiagramme des Li-gesättigten Eisensmektits
a - nach 12-stündigen Erhitzung auf 210°C
b - und anschliessender Glykolsättigung

Abbildung 8


SP 170
a
b
13
8
3
SP 274
a
b
13
8
3
2θ



Infrarotdiagramme einiger Smektite aus den Hot Brines Sedimenten
0,5% Material in KBr-Preßlingen
a - SP 292
b - SP 280
c - SP 170
d - SP 274
e - SP 291

Abbildung 9

7. Diskussion

7.1. Enstehung der Tonminerale im Bereich der Laugenbecken

Die vorliegenden mineralogischen Untersuchungen haben gezeigt, dass in den Sedimenten des Atlantis II Tiefs und des Chain Tiefs A drei verschiedene Fe-Smektite vorkommen: die eng miteinander verwandten Minerale Nontronit und Hisingerit und der Mg-reichere Lembergit. Während Hisingerit nur in einigen Proben aus stark oxidischer Fazies vorkommt, wurde Lembergit nur in Sedimenten nahe dem Laugenaustritt gefunden, in allen anderen Proben trat Nontronit auf.

7.1.1. Nontronit und Hisingerit

BISCHOFF (1969) stellte sich die Nontronitbildung folgendermassen vor: die tiefste Lauge wird durch partielle Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} an Nontronit übersättigt; dieses Mineral fällt dann durch Reaktion des Fe^{2+}-Fe^{3+}-Hydroxids mit der Kieselsäure aus.

In Laborwersuchen hat HARDER (1969) diesen Bildungsprozess etwas näher untersucht und die einzelnen Stufen detailliert verfolgt. Seine Beobachtungen lassen vermuten, dass das ausgeflockte Fe^{3+}-Hydroxid zunächst Fe^{2+}-Ionen und gelöste Kie-

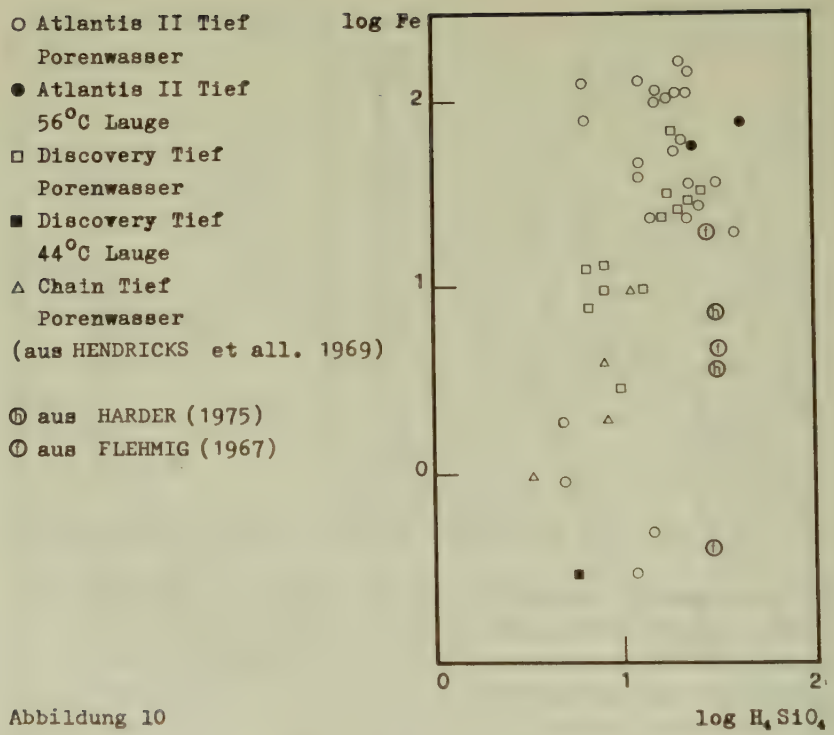


Abbildung 10

selsäure adsorbiert. Diese SiO_2-Fe^{2+}-haltigen Eisenhydroxidniederschläge sind noch röntgenamorph und gehen erst langsam in kristalline Phasen über.

Da sich auch aus den heutigen Laugen nontronitführende Sedimente bilden, sollten sich die Bildungsbedingungen für diese Nontronite rekonstruieren lassen. Daten über die Zusammensetzung der 56°C Laugen stammen aus der Arbeit von BROOKS (1969), leider fehlen vollständige Daten für die Grenzschicht und die 44°C Laugen. Trägt man nun die für die Nontronitbildung wesentlichen Ionen Fe und Si in ein Diagramm ein (Fig. 10), so sieht man, dass die 56°C Laugen etwa in einem Bereich von Fe: 70 - 90 ppm und H_4SiO_4: 20 - 50 ppm liegen. Der pH-Wert ist ca. 5.6, das Redoxpotential negativ, sodass alles Eisen als Fe^{2+} vorliegt. In der Grenzschicht wird vor allem die Eisenkonzentration ge-

genüber der 56°C Lauge verändert sein, durch leichte Erhöhung des Redoxpotentials wird Fe^{2+} teilweise in Fe^{3+} oxidiert, letzteres fällt als Fe^{3+}-Hydroxid aus, damit erniedrigt sich die Konzentration des gelösten Fe. Im Laugenprofil, wie es in Tabelle 1 (Seite 5) angegeben ist, würde es bedeuten Fe <90 ppm aber >1 ppm.

Bei der Nontronitsynthese war HARDER von folgenden Konzentrationen ausgegangen: 50 ppm H_4SiO_4 und 4 - 7 ppm Fe (allerdings waren die Lösungen fast NaCl-frei, in Gegensatz zu den fast NaCl-gesättigten hot brines). Diese Konzentrationen liegen in der gleichen Grössenordnung wie sie in der Grenzschicht in den Laugenbecken vermutet werden. Der pH bei den Synthesenversuchen lag aber etwas höher, bei pH 8.

Übereinstimmed mit den natürlichen Bedingungen waren auch bei den Nontronitsynthesen negativ Redoxpotentiale notwendig. Sie wurden so eingestellt, dass Fe^{2+} und Fe^{3+} nebeneinander auftreten konnten. Werden solche Versuche nämlich in einem oxidischen Millieu durchgeführt (FLEHMIG, 1967), so bildet sich neben Eisenhydroxid nur noch Quarz.

Nach BISCHOFF (1969) bildet sich der Nontronit bereits in der Grenzschicht; nach HARDER (1975) muss man annehmen, dass sich zwar die Vorstufe, das SiO_2-Fe^{2+}-haltige Fe^{3+}-Hydroxid, dort gebildet wird, aber die Umwandlung in Nontronit erst später eintritt. Bei rascher Alterung könnte sie während der Sedimentation, bei langsamer Alterung, erst im Sediment stattfinden. Da die Porenwässer aber eine ähnliche Zusammensetzung wie die 56°C Laugen in Bezug auf Fe und Si (Fig. 10), pH und Redoxpotential haben, sollte sich kaum ein Unterschied ergeben, ob nun die Nontronitbildung in Suspension oder im Sediment erfolgte.

Hisingerit wurde vor allem in zwei Proben gefunden, SP 3331 und SP 292, die am meisten Fe in hydroxidischer Form enthielten (über 90% des Gesamteisens), und aus einer Periode stammen müssen, wo das reduzierende Millieu wohl nur geringe Ausbreitung hatte. Es wäre aber auch denkbar, dass zur Zeit der Hisingeritbildung das Eh in der Grenzschicht, in der 56°C Lauge

und in den Sedimenten etwas höher lag als jetzt gemessen wird und diese Veränderungen im Eh die unterschiedliche Mineralbildung beeinflusste.

Inwieweit stimmen diese aus natürlichen Vorkommen und Synteseversuchen ermittelten Daten mit berechneten Stabilitätsdiagrammen überein? GARRELS und CHRIST (1965) versuchten das Bildungsfeld der Fe-Silikate mit dem $FeSiO_3$ zu veranschaulichen, da thermodynamische Daten für andare Fe-Silikate, wie Chlorite oder Fe-Smektitte nicht vorliegen. Nach ihren Diagrammen (Fig.11) sind Fe^{2+}-Silikate im Bereich von Eh 0.1 und pH-Werten >7 stabil. HARDERs Versuchsbedingungen liegen somit im Stabilitätsfeld, da er in pH-Bereichen um 8 arbeitete.

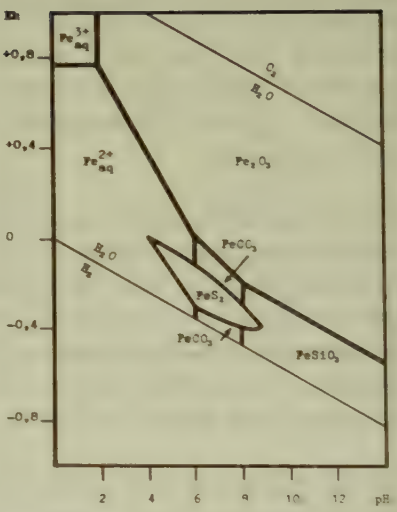


Abbildung 11:Stabilitätsdiagramm einiger Fe-Minerale. 25°C; in Wasser; amorphe SiO_2 in Überschuss; $\Sigma\Delta$=1 atm $\Delta CO_2=10^0$; $\Delta S=10^{-6}$ (aus Garrels und Christ, p. 228)

In Anwesenheit vom Fe-Karbonat verschiebt sich diese Grenze sogar zu höheren pH-Werten (Fig. 11). In den Sedimenten finden wir sowohl Nontronit in Anwesenheit von "Limonit" (bzw. Goethit) und Fe-Karbonat als auch in Anwesenheit von Pyrit. Solche Mineralparagenesen kämen, nach dem Diagramm von GARRELS und CHRIST, nur etwa bei pH 8 und in einem Eh-Bereich von 0.1 bis 0.4 V vor. Diese Eh-Werte dürften für die Laugen Wohl stimmen (in einer Sedimentprobe bestimmte HARTMANN - 1969 - einen Eh-Wert von 0.17 V), die pH-Bedingungen sind allerdings mit Sicherheit andere. In der 56°C lauge ist der pH 5.6 und in der 44°C Lauge ist er 6.5 (in einer Sedimentprobe konnte HARTMANN einen Wert von 6.3 bestimmen). Das Stabilitätsfeld des Nontronit müsste also zu niedrigeren pH-Werten erweitert werden.

7.1.2. Entstehung des Lembergits

Die Frage nach den Bildungsbedingungen des Lembergits, also des Fe-reichen Saponits ist wesentlich schwerer zu beantworten. Lembergit wurde als Haupttonmineral nur in der Probe SP 291, nahe dem Laugenaustritt im Atlantis II Tief, gefunden. Er hat gegenüber den Nontroniten einen sehr erhöhten Mg-Gehalt (16 % MgO, gegenüber 1 - 2 % in den Nontroniten), seine Bildungsbedingungen werden also von denen der Nontronite erheblich abweichen.

Zwei Hypothesen für die Entstehung des Lembergits werden hier kurz diskutiert:

a. Bildung durch Einwirkung der Lauge auf Basalt am Laugenaustritt
b. Bildung aus den Laugen durch einen Prozess, ähnlich dem der Nontronitbildung

Mg-reiche Smektite (z.B. Stevensit) kommen oft zusammen mit Talk auf Klüften von basischen Gesteinen als Reaktionsprodukt von Mg-reichen Lösungen mit diesen Gesteinen (z.B. De RUDDER und BECK, 1963). In der Probe SP 291 wurde nur Mg-reicher Eisensmektit gefunden, kein Talk. Talk wurde bisher nur in einem Profil aus dem SW-Becken (Profil VA-371 KH) von BÄCKER (1973) beschrieben. Das Fehlen von Talk wäre insofern nicht verwunderlich, als hier auf den Basalt keine reine Mg-Lösung einwirkt, sondern eine Lösung mit relativ hohem Fe^{2+}-Gehalt (800 ppm Mg und 90 ppm Fe^{2+}). Damit wird die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein reines Mg-Silikat (also, Talk) bildet, doch gering und die Bildung eines Fe^{2+}-haltigen Mg-Minerals, also des Lembergits, scheint plausibler. Die Voraussetzung für diese Bildungsart sind insofern gegeben, als Basalt an der Austrittstelle ansteht. Reaktion der Lauge mit den Nebengesteinen schlug auch BROOKS (1969) vor, als Erklärung der Mg-Armut der Laugen.

Die Bildung des Lembergits direkt aus den Laugen und zwar im eng begrenzten Bereich nahe dem Laugenaustritt ist etwas schwer vorstellbar. Gerade hier ist die Mg-Konzentration am niedrigsten, niedriger auf jeden Fall als in der 44 °C - 56 °C Laugengrenzschicht. Eine extrem starke selektive Absorption von Mg an die

Fe-SiO_2-Niederschläge gerade in diesem Millieu scheint nicht plausibel zu sein, aber dies wäre für die Lembergitbildung aus den Laugen notwendig. CRAIG (1969) versuchte allerdings den niedrigen Mg-Gehalte der Laugen durch selektive Adsorption des Mg-Ion an Tonmineralen vor dem Austritt der Lauge in die Becken zu erklären.

Auffallend bei Probe SP 291 ist nun, dass hier neben Lembergit kein Nontronit auftritt, immerhin aber 15% des Gesamteisens als Fe-Hydroxid vorliegen (siehe Dithionitbehandlung, Abschnitt 5.3.). Wenn sich also Fe-Hydroxid, das ja in der Grenzschicht 44°C - 56°C gebildet wurde, hier absetzen konnte, was ist mit dem Nontronit oder dem Fe^{2+}-SiO_2-haltigen Fe^{3+}-Hydroxiden aus ebendieser Grenzschicht geschehen?

Ihre Abwesenheit könnte bedeuten, dass Nontronit unter den hier direkt am Laugenaustritt herrschenden möglicherweise niedrigeren Eh- und pH-Bedingungen nicht stabil ist. Vor allem Erniedrigung des pH könnte die Bedingungen so verändern, dass sie nicht mehr in das Stabilitätsfeld der Nontronite fallen. Ist es aber unter solchen Bedingungen wahrscheinlich, dass sich Fe-reicher Saponit aus diesen röntgenamorphen Mg-armen aber Fe-reichen Hydroxidniederschlägen bildet? Das Stabilitätsfeld für Mg-Smektite liegt im allgemeinen bei höheren pH-Werte als das der Nontronite, zumal ja auch die Mg-Gehalte der Lauge nicht extrem hoch sind.

Bleibt als mögliche Erklärung für das Lembergitvorkommen folgendes: Der Lembergit bildet sich durch Reaktion der Lauge mit dem Basalt. Dabei kann es lokal durchaus zu Ausbildung solchen Mikromillieus kommen (mit basischem pH-Wert), die eine Lembergitbildung ermögliche. Der Lembergit gelangt dann unmittelbar neben dem Laugenaustritt ins Sediment. Die amorphen Fe-SiO_2-Niederschläge können sich in diesem Millieu nicht in Nontronit umwandeln, entweder bleiben sie amorph oder gehen sie zumindest teilweise wieder in Lösung.

7.2. Chemismus der Sedimente aus den Laugenbecken

Die Sedimente aus den Laugenbecken werden nicht umsonst als Erzschlämme bezeichnet, sie haben hohe Gehalte an Eisen, aber auch die Mn-, Cu- und Zn-Konzentrationen können beträchtliche Werte erreichen. Besonders die Zn- und Cu- Gehalte sind von wirtschaftlichem Interesse.

Durch die Auflösungsversuche konnten nun auch Auskünfte über die Verteilung vor allem dieser Metalle zwischen den verschiedenen Z.T. nebeneinander vorkommenden Mineralen erhalten werden. Diese Daten sind in der unteren Tabelle zusammengefasst.

	Minerale				
Element	Karbonat	Hydroxide und Oxide	Sulfide	Silikate	Detritus
Fe	Mn-Siderit	amorphe Hydroxide Goethit Hämatit	Pyrit amorphe Sulfide (Melnikowit)	Nontronit Lembergit Hisingerit	-
Mn	Mn-Siderit	amorphe Hydroxide	-	Spuren im Smektit	-
Zn	-	adsorptiv am Mn- u. Fe-Hydr.	Sphalerit amorphe Sulfide	Spuren im Smektit	-
Cu	-	adsorptiv am Fe-Hydroxid	Kupferkies	Spuren im Smektit	-
Ti	-	-	-	Spuren im Smektit	Rutil?
Mg	Spuren im Karbonat	-	-	Smektite	-
Al	-	-	-	Smektite	Feldspäte Kaolinit
Si	-	amorphes SiO_2	-	Smektite	Quarz Feldspäte Kaolinit

Tabelle 19: Verteilung der Elemente zwischen den verschiedenen Mineralen der Erzschlämme

Die Verteilung des Fe und Mn wird deutlich durch den Eh der Laugen gesteuert, je nach Bildungsgebiet liegen diese Kationen in den Mineralen in reduziertem (Fe^{2+},Mn^{2+}) und/oder oxidiertem Zustand (Fe^{3+},Mn^{4+}) vor.

In zweiwertiger Form tritt Fe vor allem im Pyrit, dann auch im Melnikowit und im Manganosiderit auf. Die Eisensulfide müssen sich unmittelbar nach Laugenaustritt bilden, denn im allgemeinen gelten die Laugen als H_2S-frei. Der Manganosiderit soll sich ja nicht direkt aus der Lösung ausscheiden, sondern durch Reaktion von Manganit mit detritischem Calcit gebildet worden sein und zwar in einer Umgebung mit hohem Fe^{2+}-Gehalt, wie sie in der 56°C-Lauge bzw. in Porenwasser vorliegt. Ausgeschieden wird der Manganit bzw. Manganhydroxid in höheren Laugenschichten, wo entsprechende Redoxpotentiale herrschen. Bei der Sedimentation bzw. im Sediment würde das Mn dann wieder reduziert und als $Mn^{2\pm}$ ins Karbonat eingebaut. In dieser Form liegt der Hauptteil des Mangan im Sediment vor.

Dieser Reduktionsvorgang von Mn^{4+} zu Mn^{2+} scheint auch in anderer Hinsicht wichtig sein. Es wurde nämlich festgestellt, dass in den Bereichen, wo Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wird, der Sauerstoffgehalt in der Lösung fast null ist, er reicht bei weitem nicht aus, um das gesammte als Fe^{3+} im Sediment vorliegende Fe zu erklären. Es wird deshalb angenommen (HARTMANN, 1973) dass das in der Übergangszone zum Meerwasser zu Mn^{4+} oxidierte Mn dort als Manganhydroxid bzw. Manganit ausfällt und zumindest teilweise beim Erreichen der 44°C - 56°C Grenzschicht wieder zu Mn^{2+} reduziert wird unter Aufoxidierung des Fe^{2+} zu Fe^{3+}.

In dieser Grenzschicht, wo durch das Mn ein Teil des Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wird , können sich nun Eisenminerale (bzw. ihre Vorstufen) bilden, die Fe^{2+}-und Fe^{3+}-Ionen enthalten, wie die Nontronite, aber wohl schon teilweise die Fe^{3+}-Hydroxide, die in einer Reihe von Proben Hauptkomponente sind.

Etwas schwieriger ist die Verteilung des Cu und Zn in den Sedimenten zu erklären. Grosse Anteile beider Kationen sind als Sulfid gebunden und liegen teilweise in kristallinem, überwie-

gend aber in röntgenamorphem Zustand vor. Die Sulfide werden ähnlich wie der Pyrit unmittelbar nach Laugenaustritt ausfallen müssen. Es bleiben aber noch recht beachtliche Zn- und Cu-Mengen in Lösung (5 ppm Zn und 0.26 ppm Cu in der 56°C-Lauge). Das Auftreten einiger Mineralphasen oder zumindest erhöhter Einbau in verwandten Mineralen wäre zu erwarten. Aufgrund der Zn- und HCO_3-Konzentrationen in den Laugen hatte Smithsonit ($ZnCO_3$) sich bilden müssen. Nach Angaben von TAKAHASHI (1960), kann sich Smithsonit selbst in relativ sauren pH-Bereichen bilden, wie sie z.B. bei der Verwitterung von Sphalerit (wobei H_2SO_4 gebildet wird) existieren können. In den Laugen liegen die pH-Werte bei 5.6, es herrschen also Bedingungen, in denen Karbonate stabil sind, wie das Vorkommen von Manganosiderit beweist. Aber Smithsonit wurde nicht beobachtet, auch ein erhöhter Zn-Einbau in das Karbonat liess sich nicht nachweisen.

Nach Angaben von HARDER (1975) könnten sich aus den Laugen auch Zn-Silikate bilden. HARDER synthetisierte Zn-Smektit (Saukonit) aus Lösungen, die ca. 5 ppm Zn und 30 ppm SiO_2 enthielten. Das entspricht etwa die Konzentrationen in der 56°C-Lauge, allerdings lag der pH bei den Versuchen bei 8 und darüber (auch die NaCl-Gehalte der Versuchslösungen lagen wesentlich niedriger als diese Gehalte in den Laugen). Aber weder konnte Saukonit nachgewiesen werden, noch ein erhöhter Einbau von Zn in das Smektitgitter. Die chemischen Analysen der Nontronite und des Lembergits zeigen keine hohen Zn-Gehalte (ZnO ~ 0.3% im Gitter).

Zn und Cu reichern sich scheinbar weder in der Karbonat- noch in der Silikatphase an, bleiben die Hydroxide. Es ist bekannt, dass Fe- und Mn-Hydroxide Kationen wie Cu und Zn aus verdünnten Lösungen adsorbieren. Das Adsorptionsverhalten hängt dabei stark vom pH ab, mit steigendem pH nimmt die adsorbierte Menge zu (HEM und SKOUGSTAD, 1956; MURRAY, 1975). Adsorptionsversuche von Zn an frischgefallenes Fe-Hydroxid im pH-Bereich 6 - 6.6 bei Ausgangskonzentrationen von Fe ~50 ppm, Zn 5 ppm (in der Gleichgewichtslösung 2.5 ppm) , vergleichbar den Konzentrationen in der 56°C-Lauge, ergaben Fe/Zn-Verhältnisse im Niederschlag von ~500. Diese Versuche wurden in reinem Wasser durchgefuhrt (HEYDEMANN, pers. Mitt.). Bei Erhöhung des Elektrolyt-

gehaltes auf 0.6% NaCl erniedrigte sich die adsorbierte Menge nicht wesentlich. MURRAY (1975) registrierte Erniedrigung der adorbierten Mengen u.a. von Zn an Manganhydroxid, wenn er in künstlichem Meerwasser arbeitete.Die Fe/Zn-Verhältnisse in den Filtraten B (nach Auflösung der Hydroxidphasen) liegen zwischen 600 und 2000. Die Adsorption von Zn aus den Laugen an die Eisenhydroxide kann also nur gering gewesen sein, liegt aber in der Grössenordnung der experimentell ermittelten Werte. Wenn Adsorption stattfindet, warum bildet sich z.B. kein Smithsonit?

ZIRINO und HALLEY (1970) stellten fest, dass 59% des Zn in ihrem künstlichen Meerwasser als Zn^{2+}-Ion vorlag, 15% als $[ZnCl]^{+}$ und $ZnCl_2^0$ (bei einem pH von 5.5). Bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration ändert sich das Bild sehr schnell. Schon in einer 2M NaCl-Lösung liegt bei pH 5.5 und 20°C das gelöste Zn überwiegend als $[ZnCl_4]^{2-}$-Komplex vor (HEMMINGS, 1971). Die unterste Lauge im Atlantis II Tief ist etwa 6 molar an NaCl, hier sollte Zn also fast ausschliesslich als Chlorokomplexe vorliegen. Eine solche Komplexbildung von Zn in der 56°C-Lauge würde eine Erklärung dafür bieten, dass sich Smithsonit nicht bilden kann. Dasselbe würde für den Saukonit gelten, wohl auch für den geringen Zn-Einbau in das Nontronitgitter, wenn man annimmt, dass die Kristallisation des röntgenamorphen Fe-Hydroxidniederschlags in der 56°C-Lauge bzw. in den ebenfalls hochsalinaren Porenwässern erfolgt. Da die Fe-Hydroxide in der 44°C-Lauge ausfallen, also in einem etwas weniger salinaren Millieu, mit einer nicht so extremen Komplexbildung, kann etwas Zn adsorbiert werden.

Diese Zn-Komplexbildung ist wohl vor allem verantwortlich für die Verteilung des Zn in den Laugen und in den Sedimenten. In den aufsteigenden sehr heissen Laugen werden diese Kationen hauptsächlich in Form von Chlorokomplexe (BISCHOFF, 1969) transportiert. Beim Austritt kommt es zu Abkühlung der Lauge und möglicherweise bereits zu leichter Verdünnung. Hier können die Sulfide, die zunächst röntgenamorph sind, ausfallen. Da nur eine begrenzte Menge an HS^--Ionen zur Verfügung stehen, bleibt das restliche Zn als Chlorokomplex in Lösung. In der 44°C-Lauge, die noch 2M NaCl ist und wo das Fe-Hydroxid ausfällt, könnten

sehr geringe Mengen an Zn durch Adsorption aus der Lösung entfernt werden. In der darüber liegenden Übergangszone zum Meerwasser ist die Lauge nun so verdünnt, dass Zn kaum noch in Form von Chlorokomplexe vorliegt, sondern überwiegend als Zn^{2+}. In diesem Bereich fällt das Manganhydroxid aus. An dieses Hydroxid können nun grössere Mengen von Zn und Cu adsorbiert werden (MURRAY, 1975). Dieses Cu- und Zn-haltige Manganhydroxid trifft beim Absinken in der 44°C - 56°C Grenzschicht auf Fe^{2+}-Ionen, oxidiert diese und geht dadurch teilweise wieder als Mn^{2+} in Lösung, setzt dabei auch das ursprünglich adsorbierte Zn und Cu frei. Es ist daher nicht auszuschliessen, dass eine gewisse Zn- und Cu-Anreicherung in der mittleren Lauge stattfindet, ähnlich wie beim Mangan.

Nur das Manganhydroxid, das ins Sediment gelangt und nicht mit Calcit zu Manganosiderit reagiert, könnte noch die ursprüngliche Zusammensetzung haben. Die Mn/Zn-Verhältnisse in den Dithionitlösungen (Auflosungsstufe B) stimmen z.T. mit den berechneten Gehalten an Zink im Todorokit bzw. Woodruffit (siehe Abschnitt 5.3.) überein und wären ein Hinweis auf diesen Prozess.

7.3. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Literaturdaten

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hatte BISCHOFF (1972) aufgrund seiner Untersuchungsergebnisse angenommen, dass erhebliche Anteile des in den Proben enthaltenen Zn und Cu im Gitter der Nontronite eingebaut ist.

Interessant ist nun ein Vergleich der hier untersuchten 17 Nontronitproben ermittelten Daten mit den von BISCHOFF veröffentlichen Daten. Auch seine Proben stammen aus verschiedenen Subbecken des Atlantis II Tiefs (Tabelle 20).

Die abweichenden Werte im FeO-Gehalt beruhen wahrscheinlich auf unterschielicher Probenbehandlung. Auch BISCHOFF löste die Fe-Hydroxide mit Na-Dithionit und analysierte dann anschliessend die Nontronite. Dass aber bei der Na-Dithionitbehandlung nicht nur Fe-Hydroxide aufgelöst werden, sondern auch die FeO-Gehalte

	BISCHOFF (1972)	diese Untersuchung
Fe_2O_3 (Σ Fe)	29 - 34	23 - 33
FeO	3.1 - 7.7	<1.7
Mn_3O_4	0.04 - 1.2	0.02 - 0.11
ZnO	1.9 - 4.8	0.02 - 0.57
CuO	0.5 - 1.0	0.03 - 0.13
d_{060}	1.534 Å	1.505- 1.511 Å

Tabelle 20: Nontronitanalysen von BISCHOFF (1972) und eigenen Untersuchungen

der Nontronite verändert werden, konnte in eigenen Untersuchungen nachgewiesen werden. Allerdings wurden im eigenen Probematerial nie so hohe FeO-Gehalte im Nontronit bestimmt, wie sie BISCHOFF in seinen Analysen angibt.

Auch der Unterschied in der Lage der (060)-Reflexe hat möglicherweise die gleiche Ursache. Aufgrund des d_{060} von 1.534 Å sind die Nontronite von BISCHOFF als trioktaedrische Minerale anzusprechen. Der Gehalt an zweiwertigen Kationen (z.B. Mg, Mn) reicht aber nicht für die Besetzung der Oktaederpositionen aus, um den trioktaedrischen Charakter des Minerals allein zu erklären. Es muss deshalb angenommen werden, dass auch die Dithionitbehandlung einen Teil des ursprünglich im Gitter enhaltenen Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert hat. Dadurch kann es zur Aufweitung des Gitters und zur Verschiebung des (060)-Reflexes auf 1.534 Å gekommen sein.

Die höheren Mn-Gehalte in BISCHOFFs Analysen sind wahrscheinlich auf Manganosideritverunreinigungen zurückzuführen, die durch die vorhergehenden Behandlungen mit EDTA bzw. Na-Azetat nicht vollständig gelöst wurden. So konnte z.B. in Probe SP 3332 Manganosiderit erst bei der HCl-Behandlung vollständig entfernt werden.

Besonders auffallend sind die Differenzen in den Zn- und Cu-Gehalten der Nontronite, die wohl darauf zurückzuführen sind, dass in den eigenen Untersuchungen die Smektite besonders sorgfältig vorbehandelt wurden: nach der Dithionitbehandlung wurden die leichtlöslichen Zn- und Cu-Sulfide mit KCN- und mit HCl-Lösungen

entfernt, schwerlösliche Sulfide, wie auch die detritischen Minerale durch Schweretrennung abgetrennt. Dadurch sollte gewährleistet werden, dass die Nontronitproben weitgehend sulfidfrei würden.Der Nachweis von Zn- und Cu-Sulfiden war in diesen Proben besonders schwierig, weil sie im allgemeinen amorph vorlagen.

Die hohen Zn- und Cu-Gehalte in BISCHOFFs Proben dürften wohl auf solchen Sulfidverunreinigungen zurückzuführen sein, da er seine Proben nur mit EDTA und Dithionit behandelte und die vorhandenen Sulfide nicht durch irgendwelche Behandlung entfernte. Dieses bedeutet also, dass die Zn- und Cu-Gehalte im Nontronitgitter wesentlich niedriger liegen als von BISCHOFF angegeben.

8. Überlegungen zur wirtschaftlichen Nützung der Erzschlämme

Im Zusammenhang mit der Frage der wirtschaftlichen Nützung dieser Erzschlämme wurden bisher überwiegend Proben aus der Sulfidfazies untersucht. Denn von diesen Proben ist bekannt, dass sie relativ hohe Zn- und Cu-Gehalte haben, dass die Schwermetalle hier überwiegend als kristalline Sulfide vorliegen und diese durch Flotation abgetrennt werden können (CLEMENT, 1973)

Aber auch die nichtsulfidischen Faziesbereiche können hohe Zn- und Cu-Gehalte haben, wie das Beispiel von Zn in Tabelle 3 zeigt. Das Zn tritt hauptsächlich als Sulfid auf, meistens in amorpher Form, während die Smektite im Gegensatz zu früher veröffentlichen Daten nur wenig Zn enthalten. Eine Gegenüberstellung der Zn-Werte zeigt das deutlich: nach den eigenen Analysen sind rund 80% des Zn als Sulfid vorhanden, nach BISCHOFF können es dagegen nur rund 23% sein, obgleich die Proben aus ähnlichen Sedimentationsbereichen sind.

Dieselben Schlussfolgerungen die für das Zn abgeleitet wurden, gelten auch für das Cu.

Die neuen Daten lassen also aus zwei Gründen eine grössere Ausbeute an Schwermetallsulfiden erwarten:

a. Der Sulfidgehalt ist durch die neu nachgewiesenen amorphen Anteile, höher als bisher veranschlagt.
b. Die Sulfide kommen nicht nur in den sulfidreichen Zonen sondern auch in allen anderen Faziesbereichen vor, auf die ein Abbau ausgedehnt werden könnte.

Ein Schema zur Aufbereitung solcher im allgemeinen sehr feinkornigen Sulfide beschreibt CLEMENT (1973).

9. Zusammenfassung

In den schwermetallhaltigen Erzschlämmen des Laugenbecken des Roten Meeres sind neben Sulfiden, Hydroxiden und Karbonaten, auch grössere Mengen Fe-reicher Smektite. Da sich diese Minerale alle aus den Cu- und Zn-haltigen Laugen neugebildet haben, ist es vom mineralogischen Standpunkt interessant, die Verteilung dieser Elemente zwischen den neugebildeten silikatischen und nichtsilikatischen Phase zu untersuchen. Bisherige Zahlenangaben zu dieser Fragen weichen stark voneinander ab. Um diese Differenzen zu Klären, wurde durch fraktioniertes Auflösen der Mineral- und Elementgehalt ermittelt. Es ergaben sich folgende Resultate:

a. Die hier untersuchten Erzschlämme bestehen zu etwa 50% aus Fe-Hydroxiden, zu 30% aus Fe-reichen Smektiten (Nontroniten), zu 5% aus Karbonat, zu 5% aus Sulfiden sowie zu etwa 10% aus detritischem Material wie z.B. Feldspäten.

b. Bei den Fe-Hydroxiden handelt es sich meist um amorphe Komponenten. Hämatit ist selten. An diese Minerale ist Cu und Zn nur untergeordnet gebunden. Ursache hierfür ist vermutlich, dass sowohl Zn als auch Cu in den hochkonzentrierten Laugen als Chlorokomplexe vorliegen und aus diesem Grund nicht an

die Hydroxide des Eisens, die sich in den unteren Lagen der Laugen bilden, angelagert werden können. Erst nach starker Verdünnung der Laugen in der Übergangszone zum Meerwasser liegen die Schwermetallionen offenbar ionar vor. Hier werden sie dann von den ausflockenden Manganhydroxiden adsorbiert. Gelangen diese Präzipitate in die unteren, reduzierenden Laugenschichten, so werden sie teilweise wieder aufgelöst, sodass eine Anreicherung des Zn und Cu in einigen Zonen des Atlantis II Tiefs nicht auszuschliessen ist.

c. Die Smektite kommen in drei unterschielichen Typen vor: Nontronit ist am weitesten verbreitet. Er kommt in fast allen untersuchten Proben vor und hat durchgehend die selben mineralogischen Eisgenschaften, gleichgültig aus welchem Subbecken des Atlantis II Tiefs oder welchem Faziesbereich er stammt. Es ist fast immer ein reiner Fe- Smektit. An Stelle des Nontronits tritt in oxidischer Fazies ein ihm verwandtes schlecht kristallines Mineral, der Hisingerit auf. Hisingerit und Nontronit bilden sich durch Reaktion der ausfallenden Fe- Hydroxide mit dem gelösten SiO_2 und Fe^{2+} und anschliessender Alterung in reduzierendem Millieu. Das Eh der Umgebung bestimmt anscheinend, ob sich Nontronit (bei niedrigem Eh) oder Hisingerit (bei höherem Eh) bildet. Als drittes Smektitmineral kommt der Lembergit vor. Hierbei handelt es sich um einen Mg-Fe-reichen Saponit, der nur in einer Probe in der Nähe des Quellgebiets der Laugen angetroffen wird. Er entsteht sehr wahrscheinlich durch Reaktion der austretenden Laugen mit den dort anstehenden Basalten.

In keinem Smektittyp werden Cu und Zn angereichert, obgleich beide Elemente aufgrund ihres Ionenradius in die Oktaederschicht passen könnten. Die Cu und Zn Gehalte liegen vielmehr nur bei 0.3%. Diese Zahlen bestätigen die eigenen früheren Untersuchungsergeb-

nisse.

An die bisher erwähnten Hydroxide und Silikate ist der überwiegende Teil des Fe, Mg und Si gebunden. Der Anteil amorphen SiO_2 ist gering. Al kommt hauptsächlich mit den detritischen Feldspäten und dem Kaolinit vor. Ti dürfte an detritischem Rutil gebunden sein.

d. Die Karbonate sind meist Manganosiderit. In diesem Mineral kommt auch der Hauptanteil des Mn vor. Die Karbonate haben sich möglicherweise durch Reaktion von Man-Hydroxiden, die in den Laugen gebildet werden und ins Sediment absinken, mit detritischem Calcit unter reduzierenden Bedingungen gebildet. Nur geringe Teile von Cu und Zn sind an die Karbonate gebunden.

e. Als Sulfide kommen Pyrit - meist in amorpher Form als sogenannter Melnikowit - sowie Kupferkies, Zinkblende und amorphe Cu und Zn Sulfide vor. An diese amorphen Sulfide ist der überwiegende Anteil des Zn und Cu gebunden.

Zusammenfassend ergibt sich nun für die Frage der Cu und Zn Verteilung, dass beide Elemente nur untergeordnet im Smektit vorkommen, hauptsächlich dagegen als die z.T. amorphe Sulfide auftreten. Ihr Vorkommen ist nicht nur auf die sog. Sulfidfazies beschränkt, vielmehr werden sie in allen anderen Faziesbereichen angetroffen. Falls es gelingt, die amorphe Zn und Cu Sulfide erfolgreich technisch abzutrennen, erhöht sich der Wert der "Lagerstätte" erheblich.

10. Anhang: Elementverteilung und Änderung der Mineralvergesellschaftungen in den Proben während deren Auflösung

Die Analysenwerte sind in Gewichtsprozent angegeben.

Zeichenerklärung:

*** = sehr viel vorhanden
** = viel vorhanden
* = wenig vorhanden
o = sehr wenig vorhanden
sp = nur als Spuren vorhanden
- = röntgenographisch nicht nachweisbar

Probe SP 291 Profil VA1- 52KH Fazies OAN Südwestbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	35.46	16.26	6.63	2.19	0.53	0.61	1.33	9.21
A	6	-	0.36	0.30	-	0.01	0.53	-	0.06
B	28	21.42	1.56	0.35	-	0.03	0.03	0.02	0.15
C		0.20	0.32	0.02	-	-	0.03	0.34	0.57
D	8	3.22	0.77	1.59	0.96	0.03	0.01	0.04	0.90
E	22	2.89	9.39	3.50	0.68	0.03	0.01	0.04	0.14
F	36	7.74	3.85	0.88	0.55	0.43	-	0.89	7.40

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
sp	-	***	**	**	*
-	-	***	**	**	*
-	-	-	**	**	*
-	-	-	**	**	*
-	-	-	*	***	-
-	-	-	***	*	**

Smekt.= Lembergit
Sulf.= Sphalerit, Pyrit, Chalkopyrit

Probe SP 170 Profil VA1- 98 KH Fazies SAM Südwestbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	42.9	23.11	1.46	1.72	0.63	0.24	1.33	7.72
A	18	1.39	0.36	0.65	0.09	0.01	0.12	0.04	4.66
B	32	23.88	2.38	0.08	-	0.02	0.06	0.01	0.01
C		0.26	0.45	0.02	-	-	0.03	1.19	0.86
D	8	6.31	1.93	0.12	0.47	0.03	0.01	0.05	0.37
E	36	10.87	16.18	0.46	0.49	0.05	0.01	0.04	0.11
F	6	-	1.82	0.13	0.66	0.53	-	-	1.71

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	***	**	**	sp
sp	-	***	*	***	sp
-	-	-	*	***	sp
-	-	-	*	***	*
-	-	-	-	***	*
-	-	-	**	*	**

Karb.= Calcit, Manganosideirt
Sulf.= Sphalerit, Pyrit, Chalkopyrit

Probe SP3337 Profil VA1-397KH Fazies SU_2 Südostkanal

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	38.61	33.81	1.33	1.91	0.35	0.23	0.71	1.69
A	9	2.40	0.83	0.17	0.09	0.02	0.17	0.11	1.25
B	22	12.77	2.61	0.12	-	0.001	0.03	0.01	0.01
C		0.33	1.18	0.02	-	-	-	0.54	0.14
D	11	7.25	1.71	0.13	0.53	0.01	0.02	0.02	0.11
E	55	15.86	24.87	0.65	0.85	0.09	0.01	0.02	0.05
F	3	-	2.61	0.25	0.43	0.22	-	-	0.15

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	**	*	***	*
sp	-	**	*	***	*
-	-	-	?	***	*
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	sp	***

Karb.= Calcit
Sulf.= Sphalerit

Probe SP 287 Profil VA1- 59KH Fazies SAM Südwestbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	41.47	21.4	1.36	1.66	0.55	0.37	1.23	7.97
A	21	1.13	0.28	0.38	-	0.001	0.26	0.02	3.52
B	34	26.27	1.67	0.10	-	0.01	0.07	0.01	0.01
C		0.23	0.49	0.02	-	-	0.01	0.76	1.23
D	7	5.29	1.31	0.13	0.49	0.01	0.01	0.04	0.61
E	30	8.55	14.00	0.40	0.64	0.05	0.01	0.02	0.17
F	8	-	3.66	0.33	0.53	0.48	-	0.37	2.42

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	*	***	**	***	*
-	-	***	*	***	*
-	-	-	sp	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	sp	***

Sulf.= Sphalerit

Probe SP 288 Profil VA1- 59KH Fazies OAN Südwestbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	42.90	16.69	2.59	1.64	0.55	1.44	0.83	2.74
A	27	4.00	0.51	0.20	0.11	-	1.12	0.004	1.00
B	33	26.94	1.01	0.08	-	-	0.19	0.01	0.003
C		0.21	0.43	0.02	-	-	0.04	0.45	0.16
D	8	4.99	0.77	0.81	0.68	0.02	0.06	0.05	0.05
E	23	4.86	10.57	1.18	0.28	0.04	0.01	0.05	0.12
F	9	1.89	3.40	0.30	0.57	0.50	0.01	0.27	1.41

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
**	*	***	**	**	*
sp	-	***	**	***	*
-	-	-	**	***	**
-	-	-	***	***	**
-	-	-	sp	***	*+
-	-	-	***	sp	***

Hydr.= Hämatit + = Cristobalit
Karb.= Manganosiderit
Sulf.= Sphalerit, Chalkopyrit

Probe SP 183 Profil VA1- 40KH Fazies SOAN Südwestbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	36.61	32.10	1.79	2.08	0.607	0.24	1.19	2.99
A	10	1.24	0.43	0.30	0.08	0.008	0.06	0.33	0.34
B	20	10.67	2.48	0.13	-	0.013	0.02	0.01	0.02
C		0.29	0.92	0.05	-	-	-	0.76	0.29
D	10	7.64	1.73	0.27	0.94	0.025	0.03	0.05	0.32
E	57	16.79	26.54	1.04	0.89	0.068	0.04	0.05	0.17
F	3	-	-	-	0.17	0.492	0.06	-	1.81

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	*	*	***	sp
-	-	*	-	***	*
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	sp	***

Karb.= Manganosiderit
Sulf.= Sphalerit

Probe SP3328 Profil VA3-464 KH Fazies SU_2 Westbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	37.19	39.38	2.59	0.98	0.32	0.71	0.61	0.32
A	6	0.46	0.17	0.15	-	0.001	0.12	0.40	0.17
B	26	14.39	4.62	0.28	-	0.01	0.56	0.04	0.05
C		0.19	1.26	0.03	-	-	-	0.12	0.07
D	3	1.47	0.51	0.05	0.16	0.02	-	0.02	0.01
E	54	16.77	27.31	1.49	0.34	0.07	0.03	0.02	0.01
F	11	3.90	5.50	0.58	0.48	0.21	-	-	-

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
**	-	*	-	**	*
sp	-	**	-	***	*
-	-	-	*	***	*
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	**	***

Karb.= Manganosiderit
Sulf.= Sphalerit

Probe SP3331 Profil VA3-464 KH Fazies CO Westbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	74.36	10.70	0.60	0.79	0.17	1.67	0.22	0.35
A	5	0.46	0.96	0.23	-	-	1.35	0.01	0.15
B	79	67.64	4.17	0.05	-	0.007	0.29	0.04	0.15
C		0.14	0.68	-	-	-	0.03	0.07	0.02
D	3	1.47	0.43	-	0.08	0.01	-	0.004	0.01
E	9	2.26	4.43	0.06	0.17	0.02	0.007	0.003	0.01
F	4	2.39	0.02	0.30	0.55	0.13	-	0.13	-

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
-	-	***	-	*	-
-	-	***	-	*	-
-	-	-	-	**	***
-	-	-	-	**	***
-	-	-	-	***	**
-	-	-	sp	sp	***

Smekt.= Hisingerit

Probe SP3332 Profil VA3-464 KH Fazies CO Westbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	37.18	25.25	2.32	3.29	0.92	3.19	0.76	0.62
A	9	2.00	0.13	0.25	0.04	0.005	0.75	0.29	0.35
B	20	11.95	1.03	0.10	-	0.06	0.35	0.01	0.005
C		0.13	0.15	0.03	-	-	0.12	0.39	0.07
D	22	11.03	1.07	0.45	0.19	0.02	1.94	0.02	0.19
E	43	10.51	20.91	0.83	2.53	0.18	0.03	0.02	0.02
F	6	1.56	1.97	0.66	0.53	0.66	-	0.02	-

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	**	-	**	*
*	-	**	-	**	*
*	-	-	-	**	*
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	sp	***

Karb.= Manganosiderit

Probe SP3323 Profil VA3-436 KH Fazies AM Westbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	35.46	19.70	1.33	2.57	0.57	0.33	0:82	7.22
A	24	1.63	0.36	0.17	0.11	0.01	0.19	0.04	4,03
B	25	17.50	2.03	0.07	-	0.03	0.06	0.01	0.02
C		0.24	0.66	0.03	-	-	0.04	0.47	0.98
D	11	7.31	1.07	0.20	0.68	0.01	0.01	0.03	0.50
E	33	8.79	15.54	0.43	0.79	0.07	0.01	0.02	0.11
F	7	-	0.02	0.42	0.98	0.45	0.01	-	1.57

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
**	-	**	**	***	**
-	-	**	sp	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	***
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	**	***

Karb.= Mischkarbonat $Ca(Mn,Fe)(CO_3)_2$
Sulf.= Sphalerit

Probe SP3315 Profil VA3-568 KH Fazies SU_2 Nordbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	35.46	29.96	2.55	1.85	0.40	0.60	0.34	1.92
A	23	1.93	0.34	0.40	-	0.02	0.37	0.065	0.67
B	17	11.91	1.31	0.17	-	0.03	0.06	0.005	0.01
C		0.11	0.83	0.08	-	-	0.03	0.25	0.14
D	9	6.84	1.11	0.41	0.34	0.01	0.03	0.01	0.31
E	40	11.30	17.76	0.93	1.04	0.11	0.03	0.01	0.08
F	11	3.36	8.60	0.56	0.47	0.24	0.07	-	0.69

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
***	-	*	*	**	sp
-	-	*	*	***	sp
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	$*^{\pm}$	-	***

Karb.= Calcit
Sulf.= Sphalerit, $^{\pm}$Pyrit

Probe SP 3316 Profil VA3-568 KH Fazies SU_2 Nordbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	41.47	33.32	2.25	1.81	0.35	0.31	0.44	1.07
A	12	2.49	0.71	0.23	0.04	0.01	0.24	0.02	0.70
B	21	15.83	1.82	0.15	-	0.01	0.03	0.01	0.01
C		0.29	0.96	0.05	-	-	-	0.38	0.12
D	10	7.26	1.26	0.12	0.47	0.02	0.01	0.02	0.14
E	44	13.26	20.31	0.80	0.74	0.10	0.01	0.01	0.05
F	13	2.35	8.32	0.91	0.57	0.22	0.01	-	0.05

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
-	-	**	*	***	**
-	-	**	*	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	*	***

Sulf.= Sphalerit

Probe SP 271 Profil VA1- 95 K Fazies SU_2 Ostbecken

Stf	% Lös	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	48.50	28.68	1.13	1.47	0.30	0.20	0.46	1.74
A	5	1.30	0.73	0.12	0.06	0.01	0.10	0.07	1.16
B	38	21.47	2.31	0.10	-	0.01	0.04	0.01	0.01
C		0.27	0.86	0.01	-	-	-	0.36	0.20
D	7	5.18	1.20	0.10	0.42	0.01	0.01	0.01	0.10
E	43	12.81	18.32	0.51	0.66	0.06	0.02	0.02	0.06
F	7	-	5.26	0.28	0.34	0.23	0.02	-	0.21

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	**	*	***	-
-	-	**	-	***	-
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	sp	***

Karb.= Calcit
Sulf.= Sphalerit

Probe SP 273 Profil VA1- 95 K Fazies COS Ostbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	42.90	27.39	2.06	1.32	0.28	1.17	0.16	0.34
A	11	0.92	0.58	0.32	0.05	0.01	0.83	0.06	0.17
B	36	26.58	2.12	0.15	-	0.01	0.24	0.01	0.01
C		0.07	0.56	0.02	-	-	0.03	0.02	0.05
D	4	2.66	0.77	0.23	0.12	0.01	0.04	0.01	0.04
E	42	12.67	17.72	0.98	0.96	0.11	0.02	0.015	0.03
F	7	-	5.65	0.36	0.20	0.14	-	0.05	0.02

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
**	-	**	-	***	*
-	-	**	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	-	***

Karb.= Manganosiderit, Mischkarbonat

Probe SP 274 Profil VA1- 95 K Fazies COS Ostbecken

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	37.18	38.09	2.16	1.13	0.32	0.22	0.40	0.85
A	12	1.10	0.90	0.25	-	0.01	0.11	0.10	0.66
B	26	16.27	1.99	0.15	-	0.03	0.03	0.01	0.01
C		0.07	0.62	-	-	-	0.01	0.07	0.10
D	4	3.04	1.03	0.15	0.23	0.02	0.03	0.01	0.05
E	49	16.69	25.70	1.21	0.91	0.18	0.03	0.02	0.04
F	9	-	7.85	0.40	-	0.08	0.01	0.20	-

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
**	-	**	-	***	*
-	-	**	-	***	*
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	o
-	-	-	-	**	***

Karb.= Calcit, Manganosiderit

Probe SP 275 Profil VA1- 20 KH Fazies AM Zentralschwelle

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	46.33	25.68	1.26	1.57	0.67	0.94	0.76	3.44
A	12	2.56	0.75	0.27	0.08	0.02	0.72	0.37	2.51
B	43	30.56	2.85	0.12	-	0.01	0.15	0.07	0.04
C		0.09	1.28	0.01	-	-	0.03	0.26	0.19
D	7	4.53	0.83	0.13	0.49	0.03	0.03	0.02	0.19
E	30	8.61	14.57	0.46	0.64	0.07	0.02	0.04	0.07
F	8	-	5.39	0.27	0.36	0.55	-	-	0.44

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	***	-	***	**
-	-	***	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	-	***

Karb.= Manganosiderit

Probe SP 278 Profil VA1- 20 KH Fazies AM Zentralschwelle

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	54.34	22.68	0.93	1.15	0.30	0.22	0.46	0.36
A	3	0.72	0.75	0.15	-	0.01	0.04	0.32	0.14
B	60	43.63	3.47	0.07	-	0.01	0.14	0.005	0.06
C		0.14	1.01	0.01	-	-	0.01	0.09	0.05
D	4	3.15	1.13	0.05	0.32	0.02	0.01	0.02	0.05
E	27	6.72	11.38	0.35	0.68	0.05	0.004	0.02	0.02
F	6	-	4.94	0.30	0.15	0.22	0.01	0.01	0.05

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
-	-	***	-	***	*
-	-	***	-	***	-
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	sp	***

Probe SP 279 Profil VA1- 20 KH Fazies AM Zentralschwelle

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	50.39	20.54	1.26	1.36	0.62	2.22	0.67	0.85
A	9	1.04	0.39	0.25	0.06	0.01	0.60	0.38	0.35
B	49	37.07	1.46	0.12	-	0.03	0.90	0.01	0.05
C		0.17	0.49	0.02	-	-	0.17	0.22	0.06
D	11	6.02	1.35	0.23	0.51	0.02	0.54	0.04	0.20
E	27	6.09	14.81	0.41	0.34	0.08	0.03	0.02	0.05
F	4	-	2.05	0.23	0.45	0.48	--	-	0.14

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
**	-	***	-	*	*
**	-	***	-	**	**
*	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	***
-	-	-	-	***	o
-	-	-	-	sp	***

Karb.= Manganosiderit

Probe SP 280 Profil VA1- 20 KH Fazies SU_2 Zentralschwelle

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	35.75	32.53	1.39	1.47	0.40	0.36	0.48	1.44
A	13	1.73	0.73	0.18	0.13	0.02	0.22	0.27	1.09
B	27	19.22	2.97	0.10	-	0.01	0.06	0.01	0.01
C		0.16	1.18	0.01	-	-	0.03	0.15	0.09
D	4	2.89	0.96	0.08	0.36	0.02	0.03	0.01	0.05
E	51	13.76	23.01	0.83	0.68	0.10	0.03	0.02	0.04
F	5	-	3.68	0.20	0.30	0.27	-	0.01	0.20

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
***	-	**	-	***	**
-	-	**	-	***	**
-	-	-	-	***	***
-	-	-	-	***	***
-	-	-	-	***	*
-	-	-	-	-	***

Karb.= Calcit , Manganosiderit

Probe SP 292 Profil VA1- 79 KH Fazies CO? Chain Tief A

Stf	% Lös.	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Mn_3O_4	CuO	ZnO
O	-	65.78	13.23	0.90	0.94	0.10	1.89	0.37	1.34
A	8	0.10	0.30	0.10	-	0.003	1.14	0.15	0.65
B	71	59.75	3.64	0.10	-	0.01	0.68	0.01	0.23
C		0.13	0.60	0.02	-	-	0.03	0.12	0.04
D	4	2.53	0.66	0.13	0.28	0.01	0.02	0.03	0.08
E	15	3.25	7.13	0.22	0.36	0.04	0.02	0.01	0.04
F	2	-	0.94	0.33	0.30	0.04	0.01	0.05	0.31

Karb.	Anhyd.	Hydr.	Sulf.	Smekt.	Detr.
*	-	***	-	*	o
-	-	***	-	*	o
-	-	-	-	***	**
-	-	-	-	***	***
-	-	-	-	***	sp
-	-	-	-	o	***

Karb.= Mischkarbonat $Ca(Mn,Fe)(CO_3)_2$
Smekt.= Hisingerit

11. Literaturverzeichnis

ALEXANDER, G.B., 1953. The Reaction of Molecular Weight Silicic Acid with Molybdic Acid. J. Am. Soc., 75: 5655-5656

BÄCKER, P.G., RICHTER, H., 1973. Die rezente hydrothermal-sedimentäre Lagerstätte Atlantis II Tief im Roten Meer. Geol. Rundschau, 62: 697-741

BISCAYE, P.E., 1965. Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas. Geol. Soc. Am. Bull., 76:803-832

BISCHOFF, J.L., 1969. Red Sea Geothermal Brine Deposits: their Mineralogy, Chemistry and Genesis. in Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. pp 368-401. Springer-Verlag, New York, N.Y., 600 pp

BISCHOFF, J.L., 1972. A Ferroan Nontronite from the Red Sea Geothermal System. Clays and Clay Min. 20: 217-223

BREWER, P.G., SPENCER, D.W., 1969. A Note on the Chemical Composition of the Red Sea Brines. in Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. pp 174-179. Springer-Verlag, New York, N.Y., 600 pp

BROOKS, R.R., KAPLAN, I.R., PETERSON, M.N.A., 1969. Trace Element Composition of Red Sea Geothermal Brine and Interstitial Water. in Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. pp 180-203. Springer-Verlag, New York, N.Y., 600 pp

CRAIG, H., 1969. Geochemistry and Origin of the Red Sea Brines. in Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. pp 208-242. Springer-Verlag, New York, N.Y., 600 pp

FARMER, V.C., RUSSEL, J.D., 1964. The infrared Spectra of Layer Silicates. Spectroch. Acta, 20:1149-1173

GARRELS and CHRIST, 1965. Solution, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York. 450pp

GOULART, E.P., 1975. Different Smectite Types in Sediments of the Red Sea. Geol. Jahrb. D, 1975 a, in prep.

GREENE-KELLY, R., 1953. The Identification of Montmorillonoids in Clays. J. Soil Sci., 4:233-237

HARDER, H., 1972. The Role of Magnesium in the Formation of Smectite Minerals. Chem. Geol., 10:31-39

HARDER, H., 1975. Synthese von Zn-Montmorin(Smektit) unter Oberflächenbedingungen. Die Naturwissenschaften. 62: 235

HARDER, H., 1975. Nontronite Synthesis at low Tkmperatures. in prep.

HARTMANN, M., 1969. Investigations of Atlantis II Deep Samples taken by the FS Meteor. in Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. pp 204-207. Springer-Verlag, New York, N.Y., 600 pp

HARTMANN, M., 1973. Untersuchungen von suspendiertem Material in den Hydrothermallaugen des Atlantis II Tiefs. Geol. Rundschau, 62:742-754

HEM, J.D., SKOUGSTAD, M.W., 1960. Coprecipitation Effects in Solutions containing Ferrous, Ferric and Cupric Ions Geol. Survey Water Supply Paper 1459E

HENNING, W., 1971. Löslichkeit von Zinkblende unter hydrothermalen Bedingungen im System ZnS-NaCl-H_2O. N. Jb. Min. Abh., 116:61-79

HERRMANN, H., 1975. Praktikum der Gesteinsanalyse. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 204 pp

HILL, U.T., 1956. Direct Photometric Determination of Aluminum in Iron Ores. An. Chem., 28:1419-1423

KOHYAMA, N., SUDO, T., 1975. Hisingerite occuring as a Weathering Product of Iron-rich Saponite. Clays and Clay Min. 23: 215-218

MacEAWAN, D.M.C., 1961. Montmorillonite Minerals. in The Identification and Crystal Structure of Clay Minerals . pp 132-142. Mineralogical Society, London

MEHRA, O.P., JACKSON, M.L., 1958. Iron Oxide Removal from Soils

and Clay by a Dithionite-Citrate System buffered with Na-Bicarbonate. Clays Clay Min., 7:307-317

MILLER, A.R., DENSMORE, C.D., DEGENS, E.T., HATHAWAY, J.C., MANHEIM, P.F., PLOCKINGTON, R., and JOKELA, A., 1966. Hot Brines and Recent Iron Deposits in Deeps of the Red Sea. Geoch. Cosmoch. Acta, 30:341-359

MURRAY, J., 1975. The interaction of Metal Ions at the Manganese Dioxide-Solution Interface. Geoch. Cosmoch. Acta, 39:505-519

MURRAY, J., 1975. The Interaction of Co with Hydrous Manganese Dioxide. Geoch. Cosmoch. Acta, 39: 635-647

ROSS, D.A., et al., 1973. Red Sea Drillings. Science, 179:377-380

SHIMODA, S., 1971. Mineralogical Studies of a Species of Stevensite from the Obori Mine, Yamagata Prefecture, Japan. Clay Min., 9:185

SIEDLER, G., 1969. General Circulation of Water Masses in the Red Sea. in Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. pp 131-137. Springer-Verlag, New York, N.Y., 600 pp

STUBICAN, V., ROY, R., 1961. Isomorphous Substitution and Infrared Spectra of the Layer Lattice Silicates. Am. Min., 46:32-51

SUDO, T., 1954. Iron-rich Saponite found from Tertiary Iron Sand Beds of Japan. J. Geol. Soc. Japan, 60:18-27

TAKAHASHI, T., 1960. Supergene Alteration of Zinc and Lead Deposits in Limestone. Econ. Geol., 55:1084

TILLER, K.G., PICKERING, J.G., 1974. The Synthesis of Zinc Silicates at 20°C and Atmospheric Pressure. Clays Clay Min., 22:409-416

ZIRINO, A., HEALY, M.L., 1970. Inorganic Zinc Complexes in Seawater. Limnol. Oceanog., 15:956

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit sind im Sediment-petrographisches Institut der Universität Göttingen durchgeführt worden.

Das Probematerial wurde freundlicherweise von Herrn Dr. H. Bäcker (Preussag AG - Hannover) zur Verfügung gestellt.

Diese Arbeit entstand durch Anregung von Prof. Dr. Hermann Harder. Ihm danke ich herzlich für seine vielseitige Unterstützung und für seine Hinweise, die den Verlauf der Untersuchungen in vieler Hinsicht förderten.

Herrn Dr. Olaf Brockamp bin ich für seine Hilfsbereitschaft und für die vielen nützlichen Hinweise sehr dankbar. Auch Herr Dr. W. Flehmig hat mir sehr geholfen, vor allem bei der Auswertung einiger wichtigen IR- Spektra.

Mein besonderer Dank geht für Fr. Dr. A. Heydemann. Ihre Hilfe und Wertvolle Kritik, sowie ihre stetige Unterstützung haben sehr viel geholfen, diese Arbeit zum Gelingen zu bringen.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) unterstützt. Diesem Institut möchte ich in der Person von Frau Marie-Louise Ulrich meine Dankbarkeit erweisen.

Lebenslauf

Am 27. Oktober 1946 wurde ich als Sohn von Evaristo de Paula Goulart und Seiner Gattin Mathilde Meloni Goulart in Presidente Prudente, Brasilien, geboren. Hier besuchte ich die Grundschule und das Gymnasium beim Instituto de Educação Fernando Costa, an dem ich am Ende des Jahres 1964 die Abitur-Prüfung bestand.
Am Anfang des Jahres 1966 begann ich mit dem Geologie-Studium an der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universität São Paulo, an der ich die Bakaleureat-Prüfung am Ende 1969 bestand.
Anfang 1971, dank eines Stipendiums vom Deutschen Akademischen Austauschdienst, könnte ich nach Deutschland fahren und in Göttingen im Fach Mineralogie mich immatrikulieren. An dieser Universität legte ich im Juli 1973 die Diplom-Hauptprüfung ab.